

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-297814

(43)Date of publication of application : 17.10.2003

(51)Int.Cl.

H01L 21/31
C23C 16/48
H01L 21/283
H01L 21/285
H01L 21/316
H01L 21/336
H01L 29/78

(21)Application number : 2002-099262

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 01.04.2002

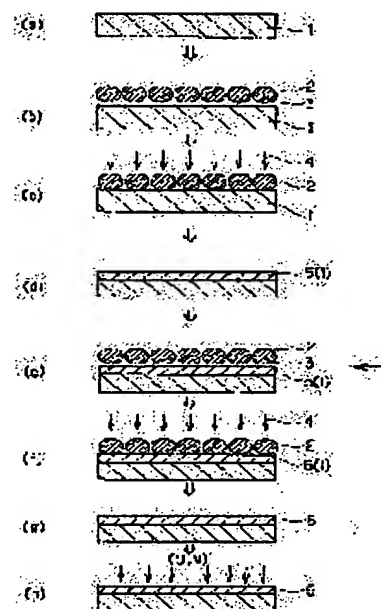
(72)Inventor : ENDO KAZUHIKO

(54) METHOD OF FORMING THIN FILM AND METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new thin film forming means where a particular metal element is introduced into a substrate, a method of forming a thin film, which forms a thin film composed of a silicide film, a silicate film or an aluminate film on the substrate having the proper in-plane uniformity of a film thickness and film quality, and to provide a method of manufacturing a semiconductor device using the forming method.

SOLUTION: The method of forming the thin film, which alternately repeats a first step of supplying a compound 2 that contains at least one kind of a metal element 3 on the substrate 1, and a second step of irradiating energy particles 4 to the substrate in order to introduce the metal element 3 into the substrate 1. At this point, it is preferable that the compound 2 is adsorbed on the substrate in a saturated manner, and it is also preferable that the energy particles are of plasma forms. The method of manufacturing the semiconductor device has the method of forming the thin film in its process, and consequently, the silicide film, the silicate film or the like is formed in the semiconductor device having the proper in-plane uniformity of the film thickness and the film quality.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The thin film formation approach characterized by repeating by turns the 1st step which supplies the compound containing at least one sort of metallic elements on a substrate, and the 2nd step which irradiates an energy particle to this substrate in order to introduce said metallic element into this substrate.

[Claim 2] It is the thin film formation approach according to claim 1 characterized by supplying more than a complement that this compound sticks to said compound on a substrate in the 1st step.

[Claim 3] The thin film formation approach according to claim 1 or 2 characterized by said compound carrying out saturation adsorption on a substrate in the 1st step.

[Claim 4] The thin film formation approach given in any 1 term of claim 1 characterized by said energy particle being the plasma in the 2nd step thru/or claim 3.

[Claim 5] Said plasma is the thin film formation approach according to claim 4 characterized by being the plasma which excited inert gas, the plasma which excited the mixed gas of inert gas and oxygen, the plasma which excited the mixed gas of inert gas and nitrogen, the plasma which excited the mixed gas of inert gas, oxygen, and nitrogen, and the plasma of 1 chosen from the group of plasma ** which excited nitrogen gas.

[Claim 6] The thin film formation approach according to claim 5 that said inert gas is characterized by being an argon.

[Claim 7] The thin film formation approach given in any 1 term of claim 1 characterized by replacing with the 1st step the step which supplies on a substrate the compound containing the metallic element of a different class from the metallic element supplied at the 1st step, and applying it to the timing of arbitration thru/or claim 6.

[Claim 8] The thin film formation approach given in any 1 term of claim 1 characterized by said substrate consisting of the quality of the material of 1 chosen from the group of silicon, a silicon oxide, a silicon nitride, a silicon acid nitride, an aluminum oxide, an aluminum nitride, and an aluminum acid nitride thru/or claim 7.

[Claim 9] The thin film formation approach given in any 1 term of claim 1 characterized by being the compound with which said compound contains the refractory metal for forming the silicide film thru/or claim 8.

[Claim 10] The thin film formation approach given in any 1 term of claim 1 characterized by said compound containing the metallic element of at least 1 chosen from the group of a zirconium, a hafnium, and a lanthanoids thru/or claim 8.

[Claim 11] The thin film formation approach according to claim 9 or 10 characterized by said compound being an organometallic compound containing oxygen and/or nitrogen.

[Claim 12] The thin film formation approach according to claim 10 characterized by making high gradually the dielectric constant of the thin film formed by repeating the 1st step and the 2nd step.

[Claim 13] The thin film formation approach characterized by removing said protective coat after repeating by turns the 1st step which supplies the compound containing at least one sort of metallic elements on the substrate with which the protective coat was formed, and the 2nd step which irradiates an energy particle to this substrate in order to introduce said metallic element into this substrate.

[Claim 14] The thin film formation approach according to claim 13 characterized by forming the silicide film in the substrate after removing a protective coat.

[Claim 15] The manufacture approach of the semiconductor device characterized by having the thin film formation approach of a publication in process in any 1 term of claim 1 thru/or claim 14.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a semiconductor device of having the new thin film formation approach which forms thin films, such as for example, silicide film and silicate film, and its thin film formation approach in process.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, it has been an important technical problem when manufacturing LSI to form various kinds of thin films in a silicon wafer with sufficient dependability and homogeneity by the rise of a degree of integration in a semi-conductor ultra-large scale integrated circuit (LSI, Large Scale Integrated circuit). Especially the gate dielectric film used for the gate of an MOS (Metal Oxide Semiconductor) mold field-effect transistor is asked for properties, such as low leakage current, high pressure-proofing, high-reliability, and the homogeneity of thickness. SiO₂ deposited on old gate dielectric film by thermal oxidation The film is used and the polish recon electrode deposited with the reduced pressure CVD method is used for the gate electrode prepared on the gate dielectric film.

[0003] However, gate dielectric film in recent years is thin-film-ized from the request of a scaling law by 2nm or less of thickness, consequently the problem that a gate leakage current increases has arisen.

[0004] It is SiO₂ to this problem. Newly introducing an insulator layer with specific inductive capacity higher than the film (it also being called a high dielectric constant insulator layer.) is examined. The insulator layer with high specific inductive capacity is SiO₂ of specific inductive capacity 4. Since effective thickness becomes small when it converts into the film, there is an advantage that thin film-ization can be attained without increasing a gate leakage current. It needs to be stable on a silicon substrate and a thermodynamics target, and the formed high dielectric constant insulator layer is 2Oaluminum3 film from the viewpoint, and ZrO₂. The film and HfO₂ Installation of the film or a lanthanoids oxide film is considered (for example, H.J.Osten, an IEDM technical digest 2000 or 653 pages). ZrO₂ with specific inductive capacity high [among these] The film (specific inductive capacity 25) and HfO₂ Promising ** of the film (specific inductive capacity 30) or the lanthanum oxide film is carried out. However, once it is easy to crystallize it with about 600 degrees C since crystallization temperature is low, and it crystallizes, the problem of an impurity being spread or leakage current occurring through the grain boundary, will produce those high dielectric constant insulator layers.

[0005] It is the metallic element which can form a high dielectric constant insulator layer from such a thing while controlling crystallization recently SiO₂ Promising ** of the silicate film or aluminates film added in the film or aluminum2O3 film is carried out.

[0006] On the other hand, since the quality of the thickness homogeneity influences transistor characteristics, such as threshold voltage and a drain current, directly, the thickness homogeneity of the gate dielectric film within a wafer side serves as a very important element. for example, the thickness homogeneity demanded when depositing gate dielectric film of 1.5nm of conversion thickness on a 8 inch silicon wafer -- a spectrum -- in the thickness measurement by ellipsometry, it may be **0.1nm or less in the wafer side. As the deposition approach of gate dielectric film of having such high thickness homogeneity, after carrying out the spatter of a reactant spatter and the metal, various approaches, such as the approach of carrying out thermal oxidation processing, modified chemical vapor deposition (CVD, Chemical Vapor Deposition), or the gaseous-phase atomic layer depositing method (ALD, Atomic Layer Deposition), are used.

[0007] Especially the gaseous-phase atomic layer depositing method is the deposition approach which forms gate dielectric film, accumulating one atomic layer at a time, and since it can form the gate dielectric film in

a silicon wafer side by very uniform thickness, it attracts attention as the leading deposition approach. For example, it deposits by irradiating trimethylaluminum (TMA) and water by turns, and 2Oaluminum_3 insulator layer is ZrO_2 . An insulator layer and HfO_2 An insulator layer is deposited by irradiating Zr chloride or Hf chloride, and water by turns.

[0008] [when forming the silicate film or aluminates film by which promising ** is carried out recently and which was mentioned above by the gaseous-phase atomic layer depositing method] Although it is necessary to supply the organometallic compound containing the metallic element which can form a high dielectric constant insulator layer to a membrane formation room while supplying a silicon raw material or an aluminum raw material to a membrane formation room, and controlling crystallization It was difficult to deposit every atomic layer by the approach which added such a step to the conventional gaseous-phase atomic layer depositing method. From such a thing, as an approach of depositing the silicate film and the aluminates film, conventionally, the usual heat CVD method which used the organometallic compound was adopted, and the approach of carrying out reoxidation processing of the metal atom which carried out the spatter was adopted on the silicon substrate.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the homogeneity within a field of the thickness of the silicate film which it comes to deposit by the heat CVD method or the spatter and aluminates film which were mentioned above, and membranous quality was inadequate, and the improvement was called for.

[0010] this invention persons were the processes in which research was wholeheartedly repeated about the trouble mentioned above, and they reached the new thin film means forming which can introduce a metallic element in a substrate based on such a new idea while they succeeded in finding out the very effective thin film formation approach which can form on a substrate the thin film which consists of silicate film or aluminates film with the sufficient homogeneity within a field of thickness and membranous quality.

[0011] The purpose of this invention is to offer the thin film formation approach which can form on a substrate the thin film which consists of the silicide film, silicate film, or aluminates film with the sufficient homogeneity within a field of thickness and membranous quality, and offer the manufacture approach of the semiconductor device using the approach further while offering the new thin film means forming which introduces a metallic element in a substrate.

[0012]

[Means for Solving the Problem] The thin film formation approach of this invention of attaining the purpose mentioned above has the description to repeat by turns the 1st step which supplies the compound containing at least one sort of metallic elements on a substrate, and the 2nd step which irradiates an energy particle to this substrate in order to introduce said metallic element into this substrate.

[0013] According to this invention, the compound supplied on the substrate at the 1st step is disassembled at the 2nd step, and at least one sort of metallic elements which that compound contains are introduced into a substrate. Since this invention repeats each such step by turns, it can introduce the specific metallic element of the amount of requests into a substrate by choosing that count of a repeat. By this thin film formation approach, specific metallic elements, such as a tungsten, molybdenum, titanium, a tantalum, and platinum, are introduced into a silicon substrate, and they are specific metallic elements, such as a zirconium, a hafnium, and a lanthanum, in forming the silicide film **** SiO_2 The high dielectric constant insulator layer which introduces into the film or $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ film, and consists of silicate film or aluminates film can be formed.

[0014] In the 1st step of the thin film formation approach of this invention, it has the description for that this compound sticks to said compound on a substrate to be supplied more than a complement, and has the description further for said compound to carry out saturation adsorption on a substrate.

[0015] Since a compound can be made to adsorb on a substrate, homogeneity can be made to introduce the metallic element in a compound into a substrate side by being able to make the metallic element in a compound introduce into a substrate easily, and carrying out saturation adsorption of the compound further by the exposure of the energy particle in the 2nd step, according to these invention.

[0016] In the 2nd step of the thin film formation approach of this invention, it has the description for said energy particle to be the plasma. Said plasma The plasma which excited inert gas, the plasma which excited the mixed gas of inert gas and oxygen, The plasma which excited the mixed gas of inert gas and nitrogen, the plasma which excited the mixed gas of inert gas, oxygen, and nitrogen, And it has the description for it to be the plasma of 1 chosen from the group of plasma ** which excited nitrogen gas, and has the description for said inert gas to be an argon.

[0017] According to these invention, a compound is disassembled by the plasma and the metallic element in

a compound is introduced in a substrate. When oxidation removal of the pollutants, such as carbon in the film, is carried out, and it can contribute to membranous eburation, when the plasma contains oxygen, and the plasma contains nitrogen, nitrogen is made to contain in the film in the case of the nitrogen plasma, and it can contribute to control of diffusion, such as boron (B).

[0018] In the thin film formation approach of this invention, it has the description to replace with the 1st step the step which supplies on a substrate the compound containing the metallic element of a different class from the metallic element supplied at the 1st step, and apply it to the timing of arbitration. According to this invention, only the amount of arbitration can make metallic elements other than the metallic element supplied at the 1st step contain.

[0019] In the thin film formation approach of this invention, it is desirable that said substrate consists of the quality of the material of 1 chosen from the group of silicon, a silicon oxide, a silicon nitride, a silicon acid nitride, an aluminum oxide, an aluminum nitride, and an aluminum acid nitride.

[0020] In the thin film formation approach of this invention, it is desirable that it is the compound with which said compound contains the refractory metal for forming the silicide film.

[0021] In the thin film formation approach of this invention, when said compound has the description to contain the metallic element of at least 1 chosen from the group of a zirconium, a hafnium, and a lanthanoids and repeats the 1st step and the 2nd step, it is desirable to make the dielectric constant of the thin film formed high gradually.

[0022] In the thin film formation approach of this invention, it is desirable that said compound is an organometallic compound containing oxygen and/or nitrogen. According to this invention, since a compound contains oxygen and/or nitrogen, in the case of oxygen, oxidization removal of the pollutants, such as carbon in the film, is carried out, for example, and it can contribute to membranous eburation, and nitrogen is made to contain in the film in the case of nitrogen, and it can contribute to control of diffusion, such as boron (B).

[0023] The thin film formation approach of this invention of attaining the purpose mentioned above has the description to remove said protective coat, after repeating by turns the 1st step which supplies the compound containing at least one sort of metallic elements on the substrate with which the protective coat was formed, and the 2nd step which irradiates an energy particle to this substrate in order to introduce said metallic element into this substrate. In this thin film formation approach, it has the description for the silicide film to be formed in the substrate after removing a protective coat. According to this invention, since a metallic element is introduced in a substrate through a protective coat, it can prevent introducing in a substrate elements other than the metallic element which should be introduced by that protective coat while being able to prevent the damage of a thin film as much as possible. According to this thin film formation approach, it is convenient to form the silicide film.

[0024] The manufacture approach of the semiconductor device of this invention of attaining the purpose mentioned above has the description to have the thin film formation approach of this invention mentioned above in process. Since it has the film formation process which can form the high dielectric constant insulator layer which consists of silicate film which, for example, made specific metallic elements which introduced specific metallic elements, such as a tungsten, molybdenum, and titanium, such as silicide film, a zirconium, and a hafnium, contain, aluminates film, etc. with the sufficient homogeneity within a field of thickness or membraneous quality according to this invention, improvement in the degree of integration of semi-conductor ultra-large scale integrated circuits, such as an MOS transistor, is enabled.

[0025]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the thin film formation approach of this invention and the manufacture approach of a semiconductor device are explained, referring to a drawing.

[0026] This invention is the approach of supplying the compound 2 containing at least one sort of metallic elements 3 (the 1st step; drawing 1 (b)), irradiating the energy particle 4 to a substrate 1 after that (the 2nd step; drawing 1 (c)), and forming a thin film 5 on a substrate 1, as shown in drawing 1. At this time, the compound 2 supplied on the substrate 1 at the 1st step is disassembled at the 2nd step, and at least one sort of metallic elements 3 (in this application, it may be called an introductory metallic element or a specific metallic element according to the context) which that compound 2 contains are introduced into a substrate 1, consequently a thin film 5 (drawing 1 (d)) is formed. In this invention, as shown in - (g), a metallic element 3 is further introduced by repeating the 1st step and the 2nd step by turns into the drawing 1 (e) formed thin film 5.

[0027] In addition, the thin film 5 formed from the 2nd repeat will act as "a substrate 1" as used in the field of this invention, a compound is supplied on the thin film 5, and an energy particle is irradiated to the thin

film 5. Therefore, from the repeat 2nd after the 1st step and the 2nd step, a thin film 5 acts as a substrate 1, and they serve as homonymy.

[0028] Hereafter, each configuration is explained, explaining the 1st step and the 2nd step.

[0029] (The 1st step) The 1st step is a step which supplies the compound 2 containing at least one sort of metallic elements 3 on a substrate 1.

[0030] A substrate 1 will not be limited, especially if the metallic element 3 in a compound 2 is introduced and a thin film 5 can be formed, but a silicon substrate, metal substrates other than silicon, an oxide substrate, a nitride substrate, an acid nitride substrate, etc. are selected in consideration of the metallic element 3 and the configuration element of a substrate 1 which should be introduced. Moreover, you may be a substrate containing the substrate or semiconductor material which consists of semiconductor materials, such as germanium.

[0031] Consideration of the practicality of the thin film which it is at this application application time, and is recognized uses preferably what consists of the quality of the material of 1 chosen from the group of silicon, a silicon oxide, a silicon nitride, a silicon acid nitride, an aluminum oxide, an aluminum nitride, and an aluminum acid nitride. As an example, a silicon wafer can be used, what carried out oxidation and nitriding or acid nitriding treatment on the surface of the silicon wafer can be used, or what carried out oxidation and nitriding or acid nitriding treatment can be used for the front face of the aluminum film formed on the silicon wafer etc. A crystalline substance or an amorphous substance (amorphous) is especially sufficient as the crystallized state of such a substrate, and it is not limited.

[0032] In this invention, various functional thin films can be formed by choosing the quality of the material of a substrate 1, and the class of introductory metallic element 3. For example, when silicon is used for a substrate 1, metallic elements, such as a tungsten, molybdenum, titanium, a tantalum, and platinum, can be introduced, and it can consider as the silicide film. Moreover, when the case where a silicon oxide, a silicon nitride, or a silicon acid nitride is used for a substrate 1, an aluminum oxide, an aluminum nitride, or an aluminum acid nitride is used, metallic elements, such as a zirconium, a hafnium, and a lanthanum, can be introduced and it can consider as the silicate film or the aluminates film.

[0033] A compound 2 contains the introductory metallic element 3 according to the presentation of the thin film which it is going to (b)-form, and further, after a (b) membrane formation room is supplied, it has the property to adsorb on a substrate. Although such a compound is not limited in the metallic element introduced in a substrate that what is necessary is [especially] just one sort or the thing contained two or more sorts, the organometallic compound containing one sort of introductory metallic elements 3 is usually used preferably.

[0034] As an example of a compound 2, the organometallic compound containing the metallic element of at least 1 chosen from the group of the zirconium for forming the organometallic compound and silicate film containing the refractory metals (for example, a tungsten, molybdenum, titanium, a tantalum, platinum, etc.) for forming the silicide film, and the aluminates film, a hafnium, and a lanthanoids etc. can be mentioned to (**) mentioned above. As opposed to (b) mentioned above for example, moreover, ** dimethylamino titanium, A titanium tetrachloride and tetrakis diethyl friend titanium $\{Ti[N(CH_3)_2]_4\}$, Tris dipivaloyl METANATO cobalt $\{Co(C_{11}H_{19}O_2)_3\}$, The organometallic compound of pentaethoxy {tantalum (OC two H₅) Ta 5} hexa FURORO acetylacetonate platinum $\{Pt(C_5H_5O_2)_2\}$ etc., ** A tertiary BUTOKI hafnium $\{Hf(OtBu)_4\}$ and an acetylacetonate hafnium $\{Hf(Acac)_4\}$, A diethylamino hafnium $\{Hf(NEt_2)_4\}$ tertiary BUTOKI zirconium $\{Zr(OtBu)_4\}$, an acetylacetonate zirconium $\{Zr(Acac)_4\}$ -- and Any one sort of organometallic compounds chosen from the group of a diethylamino zirconium $\{Zr(NEt_2)_4\}$, ** A lanthanum, a terbium, an erbium, a holmium, a dysprosium, And any one sort of dipivaloyl meta-NETO compounds chosen from the group of PURASEOJUMU, for example, dipivaloyl meta-NETO (DPM) lanthanum $\{La(C_{11}H_{19}O_2)_3\}$ **, are used preferably.

[0035] Among the above, the organometallic compound of ** is used suitable for formation of the silicide film, and the organometallic compound of ** and ** is used suitable for formation of the silicate film or the aluminates film. In addition, since the compound of ** and ** can form the nitrogen content film when oxidation removal of the pollutants, such as carbon in the film, is carried out in the case of the 2nd step later mentioned when a compound contains oxygen, for example, it can contribute to membranous eburnation and a compound contains nitrogen, since oxygen and/or nitrogen are contained, it can be contributed to control of diffusion, such as boron (B).

[0036] In the 1st step, a compound is supplied to the compound adsorbing on a substrate more than a complement. With the "complement", the residence time in substrate temperature, the equilibrium vapor pressure at that time, the partial pressure of gas of the supplied compound, and the reaction chamber of the

supplied compound etc. is taken into consideration and set up. For example, since the gaseous phase reaction of the water in the membrane formation interior of a room and a compound can be controlled by holding the water partial pressure in a reaction chamber to 10 - 3 or less Pa, a compound can be made to stabilize and stick to a substrate. Moreover, a compound can be made to stabilize and stick to a substrate also by setting the temperature of a substrate as the temperature which the autolysis of a compound does not generate. For example, when using the tertiary butoxy hafnium which is an organometallic compound, it is desirable to set the temperature of a substrate as the range of 300 degrees C from ordinary temperature (20 degrees C or more). More specifically, it is as having indicated in the below-mentioned example. The metallic element in the compound to which it stuck is easily introduced by the 2nd below-mentioned step in a substrate.

[0037] As for a compound, it is desirable to carry out saturation adsorption on a substrate. The compound which carried out saturation adsorption on the substrate can make homogeneity introduce into a substrate side the metallic element which the compound contains by the 2nd below-mentioned step. In addition, "saturation adsorption" here is in the condition that it was occupied uniformly and adsorption of the compound to a substrate top has reached saturation with the compound with which the substrate side was supplied, and is in the condition of existing on a substrate side in the very uniform condition. Since especially the compound mentioned above is an organometallic compound with which all have serious steric hindrance, even if it is the case where many organometallic compounds accumulate on a substrate, only the introductory metallic element in the organometallic compound which stuck to the substrate front face is introduced in a substrate at least.

[0038] Next, the supply means of the compound in the 1st step is explained.

[0039] Drawing 2 is the schematic diagram showing an example of the thin film deposition system 100 used by the thin film formation approach of this invention. The membrane formation room 101 is exhausted with the vacuum pump 105 which consists of a dry pump, a drag molecular pump, etc., and is put under reduced pressure. The base degree of vacuum of the membrane formation interior of a room is 10 - 4 or less Pa, and the partial pressure of water is always kept at 10 - 3 or less Pa. When a base degree of vacuum and the partial pressure of water exceed this value, the CVD reaction usual between residual water will arise. The equipment upper part is equipped with the source 104 of a radical, and the plasma is generated by impressing microwave to the source 104 of a radical. The source 104 of a radical is equipped with the chemical cylinder 108 for sending mixed gas with inert gas, such as an argon, or inert gas, such as an argon, oxygen, and/or nitrogen through the closure bulb 110 and a massflow controller 106. Moreover, this thin film deposition system 100 is equipped with the heater 102 for heating a substrate 103, and a substrate 103 is heated at a heater 102. In this thin film deposition system 100, a compound is supplied on a substrate with two kinds of means as follows.

[0040] The 1st supply means is a supply means to heat the compound of a liquid to predetermined temperature, to raise vapor pressure, to make a gas, and to introduce into the membrane formation room 101 through a massflow controller 106. With this 1st supply means, in order to supply a gas compound on a base material 103, equipment 100 is equipped with the feeder current way which consists of the raw material cylinder 107 with a heating device, a massflow controller 106, and a closure bulb 110.

[0041] The 2nd supply means is a supply means to control the volume of the compound of a liquid by the liquid massflow controller 111, to make evaporate a liquid with a carburetor 109 after that, and to introduce into the membrane formation room 101. Equipment 100 is equipped with the feeder current way which consists of the helium chemical cylinder 113, the liquid massflow controller 111, the carburetor 109, and the closure bulb 110 for pressurizing the liquid raw material cylinder 112 and a liquid, and sending the liquid in order to supply the gas of a compound on a base material 103 with this 2nd supply means.

[0042] In two kinds of these supply means, to the compounds (for example, tertiary butoxide etc.) which can raise vapor pressure easily with heating, the 1st supply means which uses a massflow controller 106 is applied preferably, and the 2nd supply means using a carburetor 109 is preferably applied to compounds (for example, dipivaloyl meta-NETO (DPM) etc.) with low vapor pressure.

[0043] (The 2nd step) The 2nd step is a step which irradiates the energy particle 4 to a substrate 1. The energy particle 4 irradiated at this 2nd step disassembles the compound 2 supplied on the substrate 1 at the 1st step mentioned above, and it acts so that at least one sort of metallic elements 3 which that compound 2 contains may be introduced into a substrate 1.

[0044] The energy particle 4 can apply various energy particles that what is necessary is just what has the operation mentioned above, for example, can apply the plasma, ion, a radical, an electron ray, ultraviolet rays (vacuum ultraviolet radiation (excimer) is also included.), an X-ray, etc. In choosing a suitable energy

particle from such inside, by irradiating the energy particle, it is taken into consideration whether the metallic element in a compound can be introduced in a substrate, and membrane formation conditions, such as substrate temperature, are taken into consideration and chosen further. Usually, the plasma is chosen preferably.

[0045] The plasma is a state of matter which the charged particle of positive/negative lives together and has become electrical neutrality, and the class is chosen in consideration of the presentation of the thin film finally formed. For example, it is desirable that they are the plasma which excited inert gas, the plasma which excited the mixed gas of inert gas and oxygen, the plasma which excited the mixed gas of inert gas and nitrogen, the plasma which excited the mixed gas of inert gas, oxygen, and nitrogen, and the plasma of 1 chosen from the group of plasma ** which excited nitrogen gas. Moreover, hydrogen may be made to contain a little (about 0.1 - 10%) in these plasma, and it combines with carbon and the hydrogen removes the carbon in a thin film, and it acts so that carbon contamination may be prevented. In addition, although nitrogen is generally contained under the category of inert gas, since nitrogen acts as a reactant ingredient in this invention, it is not contained in inert gas in this application. Therefore, the inert gas in this application points out rare gas (the 18th group element), such as helium, neon, an argon, a krypton, and a xenon, and it is especially desirable that it is an argon.

[0046] The plasma which excited only inert gas is preferably used, when forming the silicide film. In this case, also as for the compound supplied, it is desirable that it is what contains neither oxygen nor nitrogen in that chemical structure.

[0047] When the plasma contains oxygen, pollutants, such as carbon in the formed thin film, oxidize, and it is removed by operation of the oxygen, consequently there is an advantage that the film carries out eburnation. Moreover, in the case of the nitrogen plasma, when the plasma contains nitrogen, since the nitrogen is incorporated in a substrate and the nitrogen content silicate film or the nitrogen content aluminates film is formed, there is an advantage that diffusion of heteroatoms, such as boron, can be controlled, according to an operation of the nitrogen. In the case of the plasma which excited mixed gas, the content rate of the oxygen in the mixed gas or nitrogen is set up in consideration of an operation of the mixed gas, but the desirable oxygen content percentage is 0.1 - 50%, and the desirable nitrogen content percentage is 0.1 - 100% (the case of nitrogen is included altogether.).

[0048] As for the exposure conditions of an energy particle, it is desirable that the metallic element which the compound which is adsorbing on a substrate decomposes and is contained in the compound is set up so that all may be introduced into a substrate by the exposure of the energy particle. By carrying out like this, it will be dependent only on the amount of adsorption of the compound which is sticking to a base material front face, and the atomic content of the metallic element introduced can raise the homogeneity within a field of an introductory metallic element extremely. the case where the argon plasma is applied as an energy particle -- setting -- the desirable condition -- plasma developed pressure -- 10-4-10Pa -- desirable -- 10-3-10Pa -- it is -- plasma power flux density -- 0.001 - 1 W/cm² -- desirable -- 0.01 - 0.1 W/cm² it is . The metallic element which the compound which adsorbed on the substrate decomposes by the plasma, and contains in the compound according to such plasma conditions is introduced into a substrate.

[0049] (Repeat of each step) It depends for the atomic content of the metallic element introduced each in a substrate by one actuation of the 1st step and the 2nd step on the amount of adsorption of the compound to which it sticks on the surface of a substrate. Therefore, the atomic content of the metallic element to introduce can be made to increase by repeating the 1st step and the 2nd step. In addition, after a metallic element is introduced by the 2nd step in a substrate and a thin film is formed, that thin film acts as a substrate (in this case, a thin film and a substrate serve as homonymy.), and each step is again repeated in order of the 1st step and the 2nd step.

[0050] By such repeat, the atomic content of the metallic element in the thin film formed increases gradually. For example, when metallic elements, such as a zirconium or a hafnium, are introduced into a silicon oxide substrate, by repeating each step, the atomic content of metallic elements, such as a zirconium or a hafnium, can be increased gradually, and the dielectric constant of the formed thin film can be raised gradually (see below-mentioned drawing 6 and below-mentioned drawing 7).

[0051] In the thin film formation approach of this invention, the step which supplies on a substrate the compound containing the metallic element of a different class from the metallic element supplied at the 1st step can be replaced with the 1st step, and can be applied to the timing of arbitration. Only the amount of arbitration can make metallic elements other than the metallic element supplied at the 1st step introduce into a thin film by replacing with and applying such a step to the 1st step.

[0052] Such a step may be applied the 1st step and by turns, or may be applied every [several times or]

dozens of times, for example, and can be set as arbitration in consideration of the physical properties of thin film formed. As an example, it is the process which forms the zirconium silicate film, and the aluminum content zirconium silicate film is obtained by applying the step which supplies the organometallic compound (for example, trimethylaluminum) containing aluminum at fixed spacing instead of the 1st step which supplies the organometallic compound containing a zirconium. Since this silicate film contains aluminum with crystallization depressant action and oxygen ionic permeability depressant action, a more desirable property is acquired. Moreover, the hafnium content zirconium silicate film can also be obtained by applying the step which supplies the organometallic compound (for example, tertiary BUTOKI hafnium) containing a hafnium at fixed spacing. This silicate film has the membraneous degradation prevention operation at the time of up polish recon electrode deposition.

[0053] moreover, this invention -- setting -- the 2nd step -- simultaneously -- or the carbon impurity which oxidizes and contains the carbon in a thin film after the 2nd step by performing heat treatment in an oxygen ambient atmosphere or exposure processing of an oxygen radical can be reduced, or eburation of the silicate film can be carried out by a membraneous improvement of compensation of an oxygen deficiency defect etc. or the rise of a film consistency. Moreover, nitrogen can be made to contain in a thin film simultaneously in the 2nd step by performing exposure processing of a nitrogen radical, or exposure processing of the mixed radical of oxygen and nitrogen after the 2nd step.

[0054] (The thin film formation approach through a protective coat) After repeating the 1st above-mentioned step and the 2nd step by turns on the (a) substrate 11 with which the protective coat 19 was formed as shown in - (g) of drawing 3, the thin film formation approach through the protective coat of this invention is an approach of removing the protective coat 19', as shown in drawing 3 (h). Here, the protective coat of a sign 19 pointed out the protective coat of the initial state formed beforehand, and, as for the protective coat of sign 19', the 1st step and the 2nd step have pointed out the protective coat after the 1-time each line crack and the introductory metallic element 3 were contained.

[0055] According to this thin film formation approach, the thin film 15 is formed in the substrate 11 which appears after protective coat 19' is removed. Since this thin film formation approach introduces a metallic element 13 in a substrate 11 through a protective coat 19 and 19', it can prevent introducing elements other than introductory element 13 in a substrate according to an operation of that protective coat 19 and 19', or can form a thin film with few damages, such as a defect in increase and the insulator layer of the defect and roughness of a silicon substrate interface. Consequently, there are prevention of mixing of the contaminant to the thin film 15 formed and effectiveness according to rank that the homogeneous thin film of a low damage can be formed.

[0056] This thin film formation approach supplies the compound 2 containing at least one sort of metallic elements 3 on the silicon substrate in which it formed on the silicon substrate by having used as the protective coat 19 the silicon oxide which comes to carry out thermal oxidation processing of the silicon substrate, and the protective coat 19 was formed (the 1st step), and irradiates an energy particle after that to the silicon substrate in which the protective coat 19 was formed (the 2nd step). At this time, a compound is disassembled by the energy particle and at least one sort of metallic elements which that compound contains are introduced in a protective coat and a silicon substrate. Then, the silicide film is formed by performing heat treatment in nitrogen, for example between the elements and silicon which were introduced in the silicon substrate. In this way, by operation of a protective coat 19, there are few damages and contamination also has little formed silicide film.

[0057] In addition, as a protective coat 19, the silicon oxide formed on the silicon substrate, a silicon nitride, a silicon acid nitride, etc. can be mentioned. Moreover, although it can choose from various kinds of compounds mentioned above, when forming the silicide film, the organometallic compound containing refractory metals, such as a tungsten, molybdenum, titanium, a tantalum, and platinum, can be preferably used for the compound in this approach. Moreover, the conditions of others in the 1st step in this invention and the 2nd step are the same as the conditions explaining the 1st step mentioned above and the 2nd step.

[0058] (Semiconductor device) The manufacture approach of the semiconductor device of this invention is the thing which it has in process about the thin film formation approach mentioned above in the production process of a semiconductor device.

[0059] Since the thin film formation approach mentioned above can form the high dielectric constant insulator layer which consists of silicate film which, for example, made specific elements which carried out refractory metal installation, such as silicide film, a zirconium, and a hafnium, contain, aluminates film, etc. with the sufficient homogeneity within a field of thickness and membraneous quality, according to the manufacture approach of a semiconductor device of having such a film formation process in the part, it can

enable improvement in the degree of integration of semi-conductor ultra-large scale integrated circuits, such as an MOS transistor.

[0060]

[Example] An example explains concretely the thin film formation approach of this invention, and the manufacture approach of a semiconductor device. In addition, "%" which expresses the content of a metallic element or a gas-constituents element (oxygen, nitrogen, hydrogen answer) below is "atomic %."

[0061] The 1st example of <the 1st example> is an example in which the hafnium silicate film was formed. Silicon oxide with a thickness of 1nm formed by the oxidizing [thermally] method on the silicon substrate was used for the substrate. In the 1st step which supplies a compound on this silicon oxide, the tertiary butoxy hafnium {Hf (OtBu)₄} which made the hafnium the introductory metallic element was used as a compound. In the 2nd step which irradiates an energy particle to the silicon oxide which is a substrate, the argon plasma was adopted as an energy particle.

[0062] This example repeated this 1st step and the 2nd step by turns, and tried formation of the hafnium silicate film. First, after heating a substrate 103 to 300 degrees C, it controlled in the range of 295-305 degrees C, and the tertiary butoxy hafnium which is an organometallic compound was heated at about 80 degrees C, and the membrane formation room 101 was supplied for 1 second with the partial pressure of 100Pa through the massflow controller 106 (see drawing 2). The supplied compound did not autolyze, but it was controlled by such conditions in the membrane formation room 101 so that the amount of adsorption to a substrate 103 became fixed. Subsequently, it is the argon plasma which is an energy particle at the partial pressure of 1Pa 0.1 W/cm² Power was impressed and it was made to generate for 5 seconds. Such 1st step and the 2nd step were repeated by turns, and the hafnium atom of the specified quantity was introduced in the substrate. Finally the plasma of the mixed gas which made oxygen contain 50% in an argon was irradiated at the substrate, the carbon residue of the silicate film of a hafnium was reduced, and the oxygen deficiency was compensated.

[0063] The following results were obtained in the 1st example.

[0064] (1) When the pressure at the time of argon plasma generating was made into the range of 10-4-10Pa, the homogeneity within a field of membraneous quality and thickness was excellent. Moreover, it is plasma power flux density 0.001 - 1 W/cm² When it considered as the range, the homogeneity within a field of membraneous quality and thickness was excellent. In addition, when it is made low voltage or high power flux density and the plasma was generated rather than the above-mentioned value, the damage went into the substrate and increase of an interface-state-density consistency was seen.

[0065] (2) When performing heat treatment in an oxygen ambient atmosphere after irradiating the argon plasma, it is 2 0.1W/cm at the pressure of 1Pa. Power was impressed, the argon plasma was generated, the argon plasma was irradiated for 60 seconds at the substrate, and it heat-treated in the oxygen ambient atmosphere after that. As heat treatment conditions, it was desirable to have processed about 1 minute at the temperature of about 500-950 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind, an oxygen ambient atmosphere, or a vacuum, and after forming membranes with the thin film deposition system mentioned above, the approach of heat-treating succeedingly with the same equipment was still more desirable. Moreover, when oxidizing to an exposure and coincidence of the argon plasma, it carried out by irradiating the plasma of the mixed gas which makes it come to contain about 3% of oxygen in argon gas.

[0066] (3) When nitriding to an exposure and coincidence of the argon plasma, it carried out by irradiating the plasma of the mixed gas which makes it come 3% to contain nitrogen in argon gas. In this case, about 0.1% of minute amount nitrogen contained in the film.

[0067] Moreover, as shown in drawing 4 , the examination about the nitrogen addition effectiveness at the time of formation of the hafnium silicate film also went. As shown in drawing 4 , the nitrogen content in the hafnium silicate film also rose with the increment in the nitrogen content in mixed gas. In addition, although it was checked that oxygen contains in the hafnium silicate film even when nitrogen was 100%, this is based on the effect of the oxygen contained in silicon oxide, and the effect of the oxygen contained in a tertiary butoxy hafnium raw material.

[0068] (4) After repeating the 1st step and the 2nd step which irradiates the argon plasma 10 times, heat treatment in the oxygen ambient atmosphere mentioned above was performed, and the thin film was formed. About the obtained thin film, the depth direction analysis of a film configuration element was performed by secondary ion mass analysis. Drawing 5 is as a result of [the] analysis. In addition, as a result of measuring the thickness of each class on a silicon substrate by cross-section TEM observation, it is 0.5nm SiO₂ on a silicon substrate. Through a layer, 1.1nm silicate layer (film) is formed and it is 0.4nm SiO₂ in a front face further. It turned out that a superfluous layer is formed.

[0069] (5) Drawing 6 is drawing showing the effect of the count of a repeat of the 1st step and the 2nd step affect the hafnium content and silicate thickness in the formed silicate film, and drawing 7 is drawing showing the effect of the count of a repeat of the 1st step and the 2nd step affect the specific inductive capacity of the formed silicate film.

[0070] It went up almost linearly as the count of a repeat of the hafnium content in the silicate film increased. And it went up almost linearly as the count of a repeat of the value of specific inductive capacity increased, and it changed continuously from the specific-inductive-capacity value 4 of a silicon oxide in case the hafnium is not introduced to the specific inductive capacity 12 at the time of containing a hafnium 50%. Therefore, the content of the hafnium introduced into silicon oxide 15 was able to be made to have been able to increase to a linear, and the specific inductive capacity of a thin film was able to be made to increase to a linear by repeating the 1st step and the 2nd step by turns. Moreover, the hafnium introduced in this way was extremely introduced into homogeneity into silicon oxide.

[0071] On the other hand, although the thickness of the silicate film increased a little with increase of the count of a repeat, it suited the saturated inclination more than from a certain thickness. Moreover, by the silicate film of 50% or less of hafnium contents, after 1050-degree C heat treatment did not cause crystallization, a upside polish recon electrode did not react further, and degradation was not seen.

[0072] (6) Drawing 8 is the hafnium silicate film which carried out 10 cycle repeat ***** of the 1st step and the 2nd step SiO₂. The relation between the thickness at the time of converting into the film and an electrical property (leak property) is shown. The hafnium silicate film is SiO₂. Compared with the film, leakage current was reduced sharply.

[0073] (7) In the 1st example of this invention, the gaseous phase reaction of a raw material and water was able to be completely controlled by always keeping the water partial pressure in the membrane formation room 1 at 10 - 3 or less Pa. Furthermore, in this 1st example, the organometallic compound carried out saturation adsorption theoretically, and since the metallic element which that compound contains was introduced into homogeneity by the plasma exposure in the substrate, thickness and the homogeneity within a field of the introduced metallic element were able to be made very good.

[0074] the field internal division cloth of thickness -- a spectrum -- as a result of the thickness measurement by ellipsometry, it was **0.1nm or less in the 8 inch wafer side, and the field internal division cloth of the atomic content of a metallic element was **0.1% or less. In addition, when substrate temperature was changed into 350 degrees C and 400 degrees C and the same membrane formation experiment was conducted, at the above-mentioned temperature, the intense autolysis of an organometallic compound occurred and the homogeneity of membranous quality and thickness was spoiled. This was for an organometallic compound to autolyze violently above 300 degrees C, and for growth by the usual CVD reaction to advance.

[0075] In addition, when the same effectiveness was acquired as an organometallic compound also when the acetylacetonate hafniums and diethyl amide hafniums other than tertiary butoxide are used, and a tertiary BUTOKI zirconium, an acetylacetonate zirconium, and a diethyl amide zirconium were used, it checked that the zirconium silicate film could be formed. In addition, also in these ingredients, at the substrate temperature of 300 degrees C or more, since the intense autolysis of an organometallic compound arose, homogeneity good as 300 degrees C or less was able to be acquired for substrate temperature.

[0076] The 2nd example of <the 2nd example> is an example in which the hafnium aluminates film was formed on the silicon substrate covered with 2Oaluminum3 film. The thing in which 1nm of 2Oaluminum3 film was formed on the silicon substrate was used for the substrate. This 2Oaluminum3 film was formed by the atomic layer depositing method for having used trimethylaluminum and H₂ O for the raw material. In the 1st step which supplies a compound on this aluminum₂O₃ film, the same tertiary butoxy hafnium {Hf (OtBu)₄} as the 1st example was used as a compound. In the 2nd step which irradiates an energy particle to 2Oaluminum3 film which is a substrate, the argon plasma was adopted as an energy particle.

[0077] This example repeated this 1st step and the 2nd step by turns, and tried formation of the hafnium aluminates film. First, the 1st step and the 2nd step were repeated by turns on the same conditions as the 1st example except having performed each actuation, after heating a substrate to 200 degrees C. Consequently, like the 1st example, the hafnium atom was introduced into aluminum₂O₃ film, and the hafnium aluminates film was formed through 2Oaluminum3 film on the silicon substrate.

[0078] Like the 1st example, by changing the count of a repeat from 10 times to 60 times, adjustable [of the presentation of the hafnium aluminates film] could be carried out from about 10% to about 50%, and the value of the specific inductive capacity at that time changed from about 10 to 20 also in this 2nd example.

[0079] By the aluminates film of 50% or less of hafnium contents, after 1050-degree C heat treatment did

not cause crystallization, a upside polish recon electrode did not react further, and degradation was not seen. In addition, about others, membranes were formed on the same conditions as the 1st example, and the same result was obtained.

[0080] The 3rd example of <the 3rd example> is an example in which the lanthanum silicate film was formed. Silicon oxide with a thickness of 1nm formed by the oxidizing [thermally] method on the 8 inches silicon substrate was used for the substrate. In the 1st step which supplies a compound on this silicon oxide, the dipivaloyl meta-NETO (DPM) lanthanum {La (C₁₁H₁₉O₂)₃} which made the lanthanum the introductory metallic element was used as a compound. In addition, DPM of a lanthanum was white powder at the room temperature, made the solution which dissolved this by 0.1 mol/L into butyl acetate evaporate at a rate of 0.1 g/min, and was supplied to the membrane formation interior of a room through piping which heated at 200 degrees C or more. The exposure partial pressure of Lanthanum DPM is 100Pa, and in the partial pressure of 1Pa, the argon plasma impressed the power of 10W and was generated. In the 2nd step which irradiates an energy particle to the silicon oxide which is a substrate, the argon plasma was adopted as an energy particle.

[0081] This example repeated this 1st step and the 2nd step by turns, and tried formation of the lanthanum silicate film. The lanthanum was introduced into silicon oxide and this example as well as the 1st above-mentioned example and the 2nd example checked that the lanthanum silicate film has been formed with very sufficient homogeneity.

[0082] The silicate film which contains a lanthanum 50% did not react with upside polish recon by 1050-degree C heat treatment, and degradation was not seen. The same effectiveness was acquired even if it used a terbium, the erbium, the holmium, the dysprosium, and the DPM compound of PURASEOJUMU besides the lanthanum.

[0083] The 4th example of <the 4th example> is an example in which the lanthanum aluminates film was formed. The thing in which 1nm of 2Oaluminum3 film was formed on the silicon substrate was used for the substrate. This 2Oaluminum3 film was formed like the 2nd example by the atomic layer depositing method for having used trimethylaluminum and H₂ O for the raw material. In the 1st step which supplies a compound on this aluminum₂O₃ film, the dipivaloyl meta-NETO (DPM) lanthanum {La (C₁₁H₁₉O₂)₃} which made the lanthanum the introductory metallic element was used like the 3rd example as a compound. In the 2nd step which irradiates an energy particle to 2Oaluminum3 film which is a substrate, the argon plasma was adopted as an energy particle. In addition, about Lanthanum DPM, it is the same as the case of the 3rd example.

[0084] This example repeated this 1st step and the 2nd step by turns, and tried formation of the lanthanum silicate film. The lanthanum was introduced into the alumina and this example as well as the 1st above-mentioned example and the 2nd example checked that the lanthanum aluminates film has been formed with very sufficient homogeneity.

[0085] The aluminates film which contains a lanthanum 50% did not react with upside polish recon by 1050-degree C heat treatment, and degradation was not seen. The same effectiveness was acquired even if it used a terbium, the erbium, the holmium, the dysprosium, and the DPM compound of PURASEOJUMU besides the lanthanum.

[0086] The 5th example of <the 5th example> is an example in which the titanium silicide film was formed. The silicon substrate which rare fluoric acid was made immersed 1%, and removed the surface natural oxidation film was used for the substrate. In the 1st step which supplies a compound to this silicon substrate, the tetrakis diethyl friend titanium {Ti[N(CH₃)₂]₄} which is the compound which makes titanium an introductory metallic element and does not contain oxygen as a compound was used. In the 2nd step which irradiates an energy particle to the silicon substrate which is a substrate, the argon plasma was adopted as an energy particle.

[0087] This example tried formation of 10 cycle ***** titanium silicide film for this 1st step and the 2nd step by turns. First, after heating a substrate to 300 degrees C, it controlled in the range of 295-305 degrees C, and the tetrakis diethyl friend titanium which is a compound was heated at about 80 degrees C, and the membrane formation room was supplied for 1 second with the partial pressure of 100Pa through the massflow controller. The supplied compound did not autolyze, but it was controlled by such conditions of the membrane formation interior of a room so that the amount of adsorption to a substrate became fixed. Subsequently, it is the argon plasma which is an energy particle at the partial pressure of 1Pa 0.1 W/cm² Power was impressed and it was made to generate for 5 seconds. Titanium was introduced for such 1st step and the 2nd step in 10 cycle ***** and a silicon substrate. Finally, it annealed for 500 degree C and 10 minutes in nitrogen, and the titanium silicide film with a thickness of about 1nm was formed.

[0088] The 6th example of <the 6th example> is an example in which the cobalt silicide film was formed. The same silicon substrate as the 5th example which rare fluoric acid was made immersed 1%, and removed the surface natural oxidation film was used for the substrate. In the 1st step which supplies a compound to this silicon substrate, the tris dipivaloyl METANATO cobalt $\{Co(C_{11}H_{19}O_2)_3\}$ which is the compound which made cobalt the introductory metallic element as a compound was used. In the 2nd step which irradiates an energy particle to the silicon substrate which is a substrate, the argon plasma was adopted as an energy particle.

[0089] This example is the same approach as the 5th example, and tried formation of 10 cycle ***** cobalt silicide film for this 1st step and the 2nd step by turns. In addition, like the lanthanum of the 3rd example, tris dipivaloyl METANATO cobalt was white powder at the room temperature, made the solution which dissolved this by 0.1 mol/L into butyl acetate evaporate at a rate of 0.1g / min, and was supplied to the membrane formation interior of a room through piping which heated at 200 degrees C or more. The exposure partial pressure of a cobalt compound is 100Pa, and in the partial pressure of 1Pa, the argon plasma impressed the power of 10W and was generated.

[0090] Cobalt was introduced for such 1st step and the 2nd step in 10 cycle ***** and a silicon substrate. Finally, it annealed for 500 degree C and 10 minutes in nitrogen, and the cobalt silicide film with a thickness of about 1nm was formed.

[0091] The 7th example of <the 7th example> is an example which formed the titanium silicide film through the protective coat. After making rare fluoric acid immersed 1% and removing the natural oxidation film of a silicon substrate surface, the silicon substrate in which rapid thermal oxidation for 850 degree C and 4 seconds was performed in the oxygen ambient atmosphere, and silicon oxide with a thickness of 1.5nm was formed was used for the substrate. In the 1st step which supplies a compound to the silicon substrate in which this silicon oxide was formed, the tetrakis diethyl friend titanium $\{Ti[N(CH_3)_2]_4\}$ which is the compound which makes titanium an introductory metallic element and does not contain oxygen as a compound was used. In the 2nd step which irradiates an energy particle to the silicon substrate in which the silicon oxide was formed, the argon plasma was adopted as an energy particle.

[0092] This example formed 10 cycle ***** titanium silicide film for this 1st step and the 2nd step by turns. The condition is the same as the 5th example. Finally, it annealed for 500 degree C and 10 minutes in nitrogen. While titanium was introduced also into silicon oxide and silicate-izing, the titanium silicide film with a thickness of about 0.5nm formed in the silicon substrate.

[0093] The silicate layer (film) carried out dissolution removal by rare fluoric acid 1%, and exposed the titanium silicide film. Since processing was performed through silicon oxide, the formed titanium silicide film was able to be silicate-ized in the condition of not giving a damage as much as possible.

[0094] The 8th example of <the 8th example> is an example of the manufacture approach of a semiconductor device 30 of having the thin film formation approach of this invention in process.

[0095] Drawing 9 (d) is the sectional view of n mold transistor concerning the 8th example. On 3 about [5x1015cm high impurity concentration to] n mold single crystal silicon substrate 20, the component isolation region 21 of STI structure is formed. Moreover, p well (not shown) is formed in n mold transistor formation field. 3 about [5x1016cm high impurity concentration for controlling a threshold to] p mold channel impurity layer is formed in the transistor field separated in this component isolation region 21 (not shown), and the source-drain field 22 which consists of an n mold diffusion layer which is about [5x1019cm high impurity concentration to / 3] is formed. On the channel field 23, the silicate film 25 is formed through silicon oxide 24 (0.5nm of thickness). On the silicate film 25, the gate electrode 26 which consists of polycrystalline silicon and a tungsten is formed. Moreover, each source-drain field 22, and each source electrode and drain electrode 28 which flowed electrically are formed through the contact hole prepared in the interlayer insulation film 27. Furthermore, the whole is covered with the passivation film 29.

[0096] Hereafter, sequential explanation is given using drawing 9 about the manufacture approach of n mold simple substance transistor.

[0097] First, the front face of n mold single crystal silicon substrate 21 is washed by the cleaning method using a hydrogen peroxide, ammonia, and the mixed water solution of a hydrochloric acid. Since it is the purpose that this washing washes the front face of the single crystal silicon substrate 20, it cannot be overemphasized that cleaning methods other than the above may be used. next, RIE (Reactive Ion Etch) after forming p well on a silicon substrate 20 -- it trenches on a silicon substrate 20 using law, an insulator layer is embedded in the slot, and the component isolation region 21 of a trench mold is formed. Then, after forming silicon oxide 24 with a thickness of 1nm, a channel ion implantation is performed and p mold

channel impurity layer (not shown) is formed. Furthermore, p mold channel impurity layer is activated by 800 degrees C and RTA for about 10 seconds (Rapid Thermal Anneal) (drawing 9 (a)).

[0098] Next, the hafnium silicate film 25 is formed by the thin film forming method concerning this invention. By repeating alternately the 1st step which supplies a compound, and the 2nd step which irradiates the argon plasma 10 times, the silicate film 25 which about 10% of hafnium contained was formed. Then, an oxygen radical exposure and 750 degrees C, and heat treatment for 10 minutes among an oxygen ambient atmosphere performed reduction of the carbon in the film, and compensation of an oxygen deficiency. By the above process, it is 0.5nm SiO₂ on a silicon substrate. A layer is minded and it is 0.4nm SiO₂ to a 1.1nm silicate layer (film) and the maximum front face. The rich layer was formed.

[0099] Next, the gate electrode 26 which consists of polycrystalline silicon by low voltage vapor growth (LPCVD) is formed. In this way, a photoresist pattern (not shown) is formed on the formed gate electrode (polycrystalline silicon) 26, and patterning of the gate electrode 26, the silicate film 25, and the silicon oxide 24 is carried out by the anisotropic etching using this as a mask for etching (drawing 9 (b)).

[0100] Next, the source-drain field 22 is formed in self align by injecting into a silicon substrate 20 the arsenic which is impurity ion, using a photoresist pattern, the gate electrode 26, the silicate film 25, and silicon oxide 24 as an ion notes necessary mask (drawing 9 (c)).

[0101] Next, a photoresist pattern is removed and heat treatment for activation of the source-drain field 22 and the gate electrode 26 (1 atmospheric-pressure nitrogen-gas-atmosphere mind, 1000 degrees C, 1 second) is performed. Next, an interlayer insulation film 27 is formed. Next, the contact hole which even the source-drain field 22 and the gate electrode 26 attain is formed, after depositing Co and TiN (not shown) and performing 700 degrees C and RTA (Rapid ThermalAnneal) processing for 10 seconds in nitrogen, patterning of this is carried out and a source electrode, the regular drain electrode 28, and the regular gate electrode 26 are formed (drawing 9 (d)).

[0102] Furthermore, nitrogen: Perform 400 degrees C and annealing for 10 minutes in hydrogen ratio 9:1 ambient atmospheres, and obtain the transistor which is the semiconductor device 30 which finally forms the passivation film 29 in the whole surface, and is shown in drawing 9 (d).

[0103] The interface-state-density consistency of the interface of the silicate film 25 and the gate electrode (polycrystalline silicon) 26 which are gate dielectric film of the transistor created at the above-mentioned process was $7 \times 10^{10} / \text{cm}^2 \text{eV}$, and was the almost same value as the interface-state-density consistency of the interface of the silicon oxide and the gate electrode which were formed by the usual thermal oxidation. This is because the silicate film 25 is formed in the upper part through silicon oxide 24 thin in the invention in this application, so generating of a damage can be reduced. The gate capacitance of a transistor became a twice [about] as many value as this compared with the case where the silicon oxide of the same thickness is used, and the effectiveness of using the insulator layer of a high dielectric constant for the gate was proved. Thus, when actuation of the created transistor was checked, it is **** about normal actuation. Moreover, by the thin film formation approach of this invention, since it excelled in the homogeneity within a wafer side of the silicate film 25 which is especially gate dielectric film, dispersion within a field of the threshold voltage by thickness fluctuation could be suppressed to 1% or less, and dispersion within a field of the drain current by thickness fluctuation was also able to be suppressed to 1% or less.

[0104] Moreover, in the structure of the above-mentioned semiconductor device 30, even when a silicon germanium mixed-crystal object was used as a gate electrode 26, the same effectiveness as the case where above-mentioned polycrystalline silicon is used was acquired. When the same transistor was created using the aluminates film or silicate film of the aluminates film of a hafnium or a zirconium, and a lanthanum, normal actuation was shown and the same effectiveness was acquired.

[0105] The 9th example of <the 9th example> is also an example of the manufacture approach of a semiconductor device which has the thin film formation approach of this invention in process.

[0106] Drawing 10 as well as the 8th example is the sectional view of n mold transistor. Drawing 10 (a) formed beforehand the component isolation region 21, the source-drain field 22, the silicon oxide 24 that is gate dielectric film, the gate electrode 26 which consists of polycrystalline silicon, and the semiconductor device which consisted of channel fields 23, after that, formed the silicate film 31 in the component isolation region 21 with the application of the thin film formation approach of this invention, and formed the silicide film 32 on the source-drain field 22 and the gate electrode 26 (drawing 10 (b)). Then, about 1% of fluoric acid removed the silicate film 31 formed on the component isolation region 21, and the semiconductor device 20 shown in drawing 10 (c) was manufactured.

[0107]

[Effect of the Invention] Since the 1st step and the 2nd step are repeated by turns according to the thin film

formation approach of this invention as explained above, the specific element of the amount of requests can be introduced into a substrate by choosing the count of a repeat. By this thin film formation approach, specific elements, such as tungsten, molybdenum, titanium, tantalum, and platinum, are introduced into a silicon substrate, and they are specific metallic elements, such as zirconium, hafnium, and lanthanum, in forming the silicide film with the sufficient homogeneity within a field of thickness and membrane quality **** SiO₂ The high dielectric constant insulator layer which introduces into the film or aluminum₂O₃ film, and consists of silicate film or aluminates film can be formed with the sufficient homogeneity within a field of thickness and membrane quality.

[0108] According to the manufacture approach of the semiconductor device of this invention, thickness of the silicide film can be made more into homogeneity in a wafer side, and, thereby, it is effective in the ability to control the variation within the wafer side of contact resistance within 1%. By such manufacture approach, improvement in the degree of integration of semi-conductor ultra-large scale integrated circuits, such as an MOS transistor, is enabled.

[Translation done.]

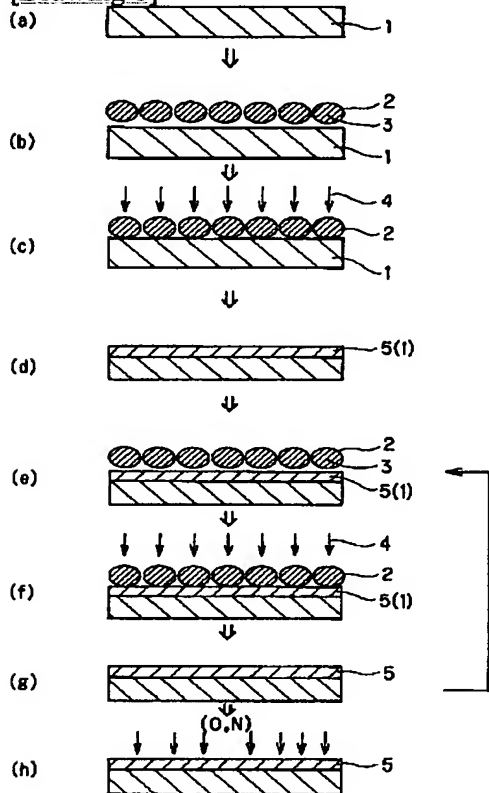
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

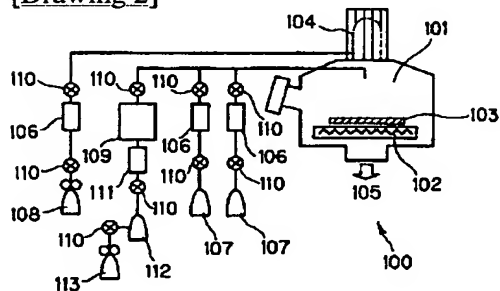
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

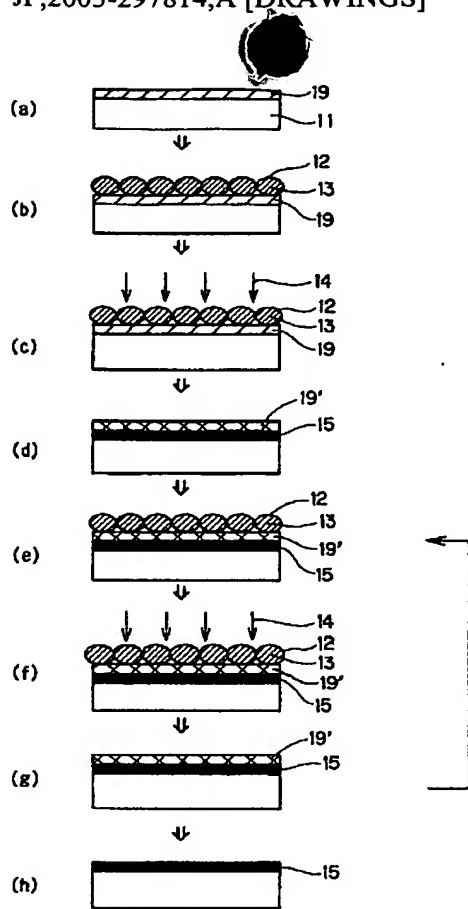
[Drawing 1]



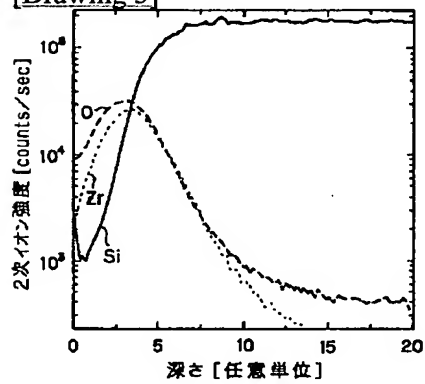
[Drawing 2]



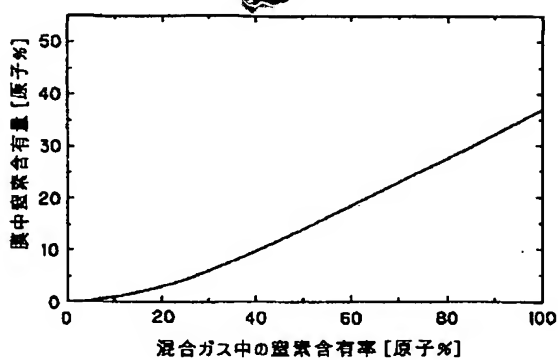
[Drawing 3]



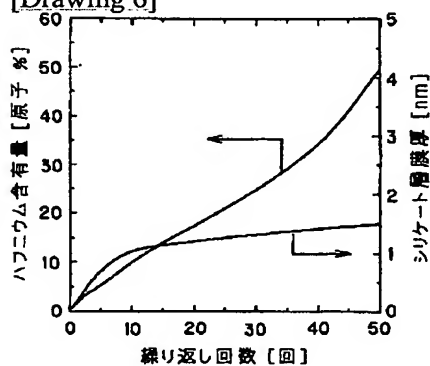
[Drawing 5]



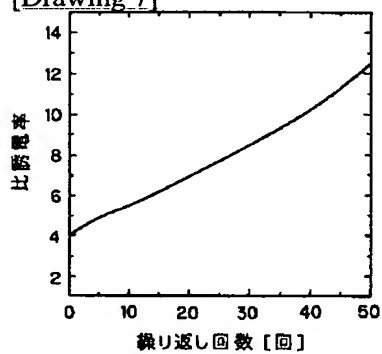
[Drawing 4]



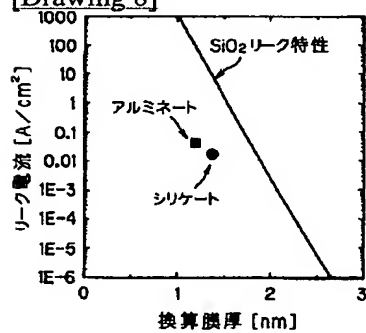
[Drawing 6]



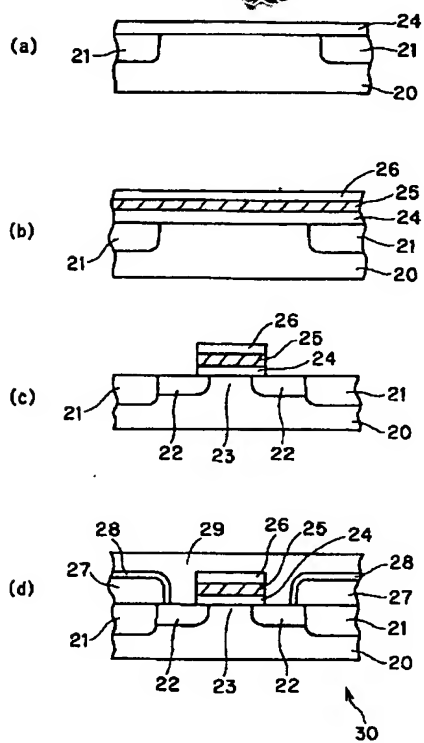
[Drawing 7]



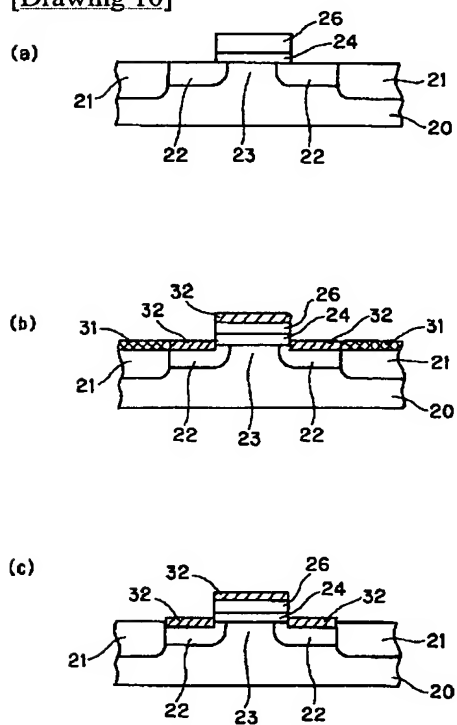
[Drawing 8]



[Drawing 9]



[Drawing 10]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-297814

(43)Date of publication of application : 17.10.2003

(51)Int.Cl.

H01L 21/31
C23C 16/48
H01L 21/283
H01L 21/285
H01L 21/316
H01L 21/336
H01L 29/78

(21)Application number : 2002-099262

(71)Applicant : NEC CORP

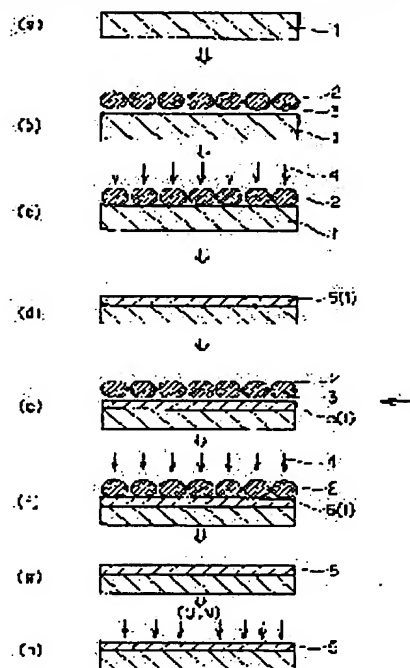
(22)Date of filing : 01.04.2002

(72)Inventor : ENDO KAZUHIKO

(54) METHOD OF FORMING THIN FILM AND METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new thin film forming means where a particular metal element is introduced into a substrate, a method of forming a thin film, which forms a thin film composed of a silicide film, a silicate film or an aluminate film on the substrate having the proper in-plane uniformity of a film thickness and film quality, and to provide a method of manufacturing a semiconductor device using the forming method.

SOLUTION: The method of forming the thin film, which alternately repeats a first step of supplying a compound 2 that contains at least one kind of a metal element 3 on the substrate 1, and a second step of irradiating energy particles 4 to the substrate in order to introduce the metal element 3 into the substrate 1. At this point, it is preferable that the compound 2 is adsorbed on the substrate in a saturated manner, and it is also preferable that the energy particles are of plasma forms. The method of manufacturing the semiconductor device has the method of forming the thin film in its process, and consequently, the silicide film, the silicate film or the like is formed in the semiconductor device having the proper in-plane uniformity of the film thickness and the film quality.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-297814

(P2003-297814A)

(43) 公開日 平成15年10月17日 (2003. 10. 17)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコト* (参考)

H 0 1 L 21/31

H 0 1 L 21/31

A 4 K 0 3 0

C 2 3 C 16/48

C 2 3 C 16/48

4 M 1 0 4

H 0 1 L 21/283

H 0 1 L 21/283

B 5 F 0 4 5

21/285

21/285

C 5 F 0 5 8

21/316

21/316

C 5 F 1 4 0

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-99262(P2002-99262)

(22) 出願日

平成14年4月1日 (2002. 4. 1)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 遠藤 和彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100083839

弁理士 石川 泰男 (外2名)

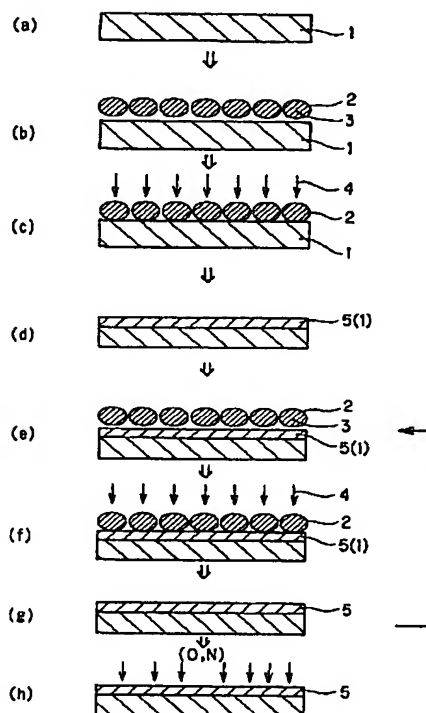
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法および半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基板内に特定の金属元素を導入する新規な薄膜形成手段を提供すると共に、シリサイド膜、シリケート膜もしくはアルミネート膜等からなる薄膜を膜厚及び膜質の面内均一性よく基板上に形成することができる薄膜形成方法を提供し、さらにその方法を用いた半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 基板1上に少なくとも1種の金属元素3を含有する化合物2を供給する第1ステップと、その金属元素3を基板1に導入するために基板1に対してエネルギー粒子4を照射する第2ステップとを交互に繰り返す薄膜形成方法により、上記課題を解決する。このとき、化合物2が基板上に飽和吸着することが好ましく、エネルギー粒子がプラズマであることが好ましい。本発明の半導体装置の製造方法は、上述した薄膜形成方法を工程中に有するものであり、その結果、シリサイド膜やシリケート膜等を薄膜の膜厚や膜質の面内均一性よく半導体装置中に形成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に少なくとも 1 種の金属元素を含有する化合物を供給する第 1 ステップと、前記金属元素を該基板に導入するために該基板に対してエネルギー粒子を照射する第 2 ステップとを交互に繰り返すことを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 2】 第 1 ステップにおいて、前記化合物は、該化合物が基板上に吸着するのに必要な量以上供給されることを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 3】 第 1 ステップにおいて、前記化合物が基板上に飽和吸着することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 4】 第 2 ステップにおいて、前記エネルギー粒子がプラズマであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 の何れか 1 項に記載の薄膜形成方法。

【請求項 5】 前記プラズマは、不活性ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと酸素との混合ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと窒素との混合ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと酸素と窒素との混合ガスを励起したプラズマ、および、窒素ガスを励起したプラズマ、の群から選択される 1 のプラズマであることを特徴とする請求項 4 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 6】 前記不活性ガスが、アルゴンであることを特徴とする請求項 5 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 7】 第 1 ステップで供給される金属元素とは異なる種類の金属元素を含有する化合物を基板上に供給するステップを、第 1 ステップに代えて任意のタイミングで適用することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 の何れか 1 項に記載の薄膜形成方法。

【請求項 8】 前記基板が、シリコン、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物、アルミニウム酸化物、アルミニウム窒化物およびアルミニウム酸窒化物の群から選択される 1 の材質からなることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 の何れか 1 項に記載の薄膜形成方法。

【請求項 9】 前記化合物が、シリサイド膜を形成するための高融点金属を含有する化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 の何れか 1 項に記載の薄膜形成方法。

【請求項 10】 前記化合物が、ジルコニウム、ハフニウムおよびランタノイドの群から選択される少なくとも 1 の金属元素を含有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 の何れか 1 項に記載の薄膜形成方法。

【請求項 11】 前記化合物が、酸素及び／又は窒素を含有する有機金属化合物であることを特徴とする請求項 9 または請求項 10 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 12】 第 1 ステップと第 2 ステップを繰り返すことにより、形成される薄膜の誘電率を徐々に高くすることを特徴とする請求項 10 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 13】 保護膜が形成された基板上に、少なく

とも 1 種の金属元素を含有する化合物を供給する第 1 ステップと、前記金属元素を該基板に導入するために該基板に対してエネルギー粒子を照射する第 2 ステップとを交互に繰り返した後、前記保護膜を除去することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 14】 保護膜を除去した後の基板にシリサイド膜が形成されることを特徴とする請求項 13 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 15】 請求項 1 乃至請求項 14 の何れか 1 項に記載の薄膜形成方法を工程中に有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えばシリサイド膜やシリケート膜等の薄膜を形成する新規な薄膜形成方法およびその薄膜形成方法を工程中に有する半導体装置の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体超高集積回路（LSI、Large Scale Integrated circuit）においては、集積度の上昇により各種の薄膜を信頼性・均一性よくシリコンウエハーに形成することが、LSI を製造する上での重要な課題となっている。特に、MOS（Metal Oxide Semiconductor）型電界効果トランジスタのゲートに使用されるゲート絶縁膜には、低いリーク電流、高耐圧、高信頼性及び膜厚の均一性等の特性が求められている。これまでのゲート絶縁膜には、熱酸化により堆積された SiO₂ 膜が使用され、そのゲート絶縁膜上に設けられるゲート電極には、減圧 CVD 法により堆積されたポリシリコン電極が使用されている。

【0003】しかしながら、近年のゲート絶縁膜は、スケールング則の要請から膜厚 2 nm 以下に薄膜化されており、その結果、ゲートリーク電流が増大するという問題が生じている。

【0004】この問題に対し、SiO₂ 膜よりも比誘電率の高い絶縁膜（高誘電率絶縁膜ともいう。）を新たに導入することが検討されている。比誘電率の高い絶縁膜は、比誘電率 4 の SiO₂ 膜に換算した場合に、実効膜厚が小さくなるので、ゲートリーク電流を増大させることなく薄膜化を達成できるという利点がある。成膜された高誘電率絶縁膜は、シリコン基板と熱力学的に安定である必要があり、その観点から、Al₂O₃ 膜、ZrO₂ 膜、HfO₂ 膜、又は、ランタノイド酸化膜などの導入が検討されている（例えば、H.J.Osten、IEDM テクニカルダイジェスト 2000、653 ページ）。これらのうち、比誘電率の高い ZrO₂ 膜（比誘電率 25）、HfO₂ 膜（比誘電率 30）、または、ランタン酸化膜が有望視されている。しかし、それらの高誘電率絶縁膜は、結晶化温度が約 600℃と低いので結晶化し易く、一旦結晶化してしまうと結晶粒界を介して不純物が拡散した

リーク電流が発生したりする等の問題が生じる。

【0005】そうしたことから、最近、結晶化を抑制すると共に高誘電率絶縁膜を形成できる金属元素を、 SiO_2 膜もしくは Al_2O_3 膜中に添加したシリケート膜もしくはアルミネート膜が有望視されている。

【0006】一方、ウェハー面内におけるゲート絶縁膜の膜厚均一性は、その膜厚均一性の良否が閾値電圧やドレイン電流等のトランジスタ特性に直接影響するため、極めて重要な要素となっている。例えば、8インチシリコンウェハー上に換算膜厚1.5nmのゲート絶縁膜を堆積する場合に要求される膜厚均一性は、分光エリプソメトリーによる膜厚測定において、ウェハー面内で $\pm 0.1\text{nm}$ 以下とされている。そうした高い膜厚均一性を有するゲート絶縁膜の堆積方法としては、反応性スパッタ法、金属をスパッタした後に熱酸化処理する方法、化学的気相堆積法(CVD、Chemical Vapor Deposition)、または、気相原子層堆積法(ALD、Atomic Layer Deposition)など様々な方法が用いられている。

【0007】特に、気相原子層堆積法は、1原子層ずつ積み重ねながらゲート絶縁膜を形成する堆積方法であり、シリコンウェハー面内でのゲート絶縁膜を極めて均一な膜厚で形成することができるので、有力な堆積方法として注目を集めている。例えば、 Al_2O_3 絶縁膜は、トリメチルアルミニウム(TMA)と水とを交互に照射することにより堆積され、 ZrO_2 絶縁膜や HfO_2 絶縁膜は、 Zr 塩化物または Hf 塩化物と水とを交互に照射することにより堆積される。

【0008】最近有望視されている上述したシリケート膜もしくはアルミネート膜を気相原子層堆積法で形成する場合においては、シリコン原料もしくはアルミニウム原料を成膜室に供給すると同時に、結晶化を抑制すると共に高誘電率絶縁膜を形成できる金属元素を含有する有機金属化合物を成膜室に供給する必要があるが、従来の気相原子層堆積法にそのようなステップを付加した方法では、原子層ごとの堆積を行うことが困難であった。こうしたことから、シリケート膜やアルミネート膜を堆積する方法として、従来は、有機金属化合物を用いた通常の熱CVD法を採用したり、シリコン基板上にスパッタした金属原子を再酸化処理する方法を採用していた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した熱CVD法やスパッタ法により堆積されてなるシリケート膜やアルミネート膜の膜厚及び膜質の面内均一性は、不十分なものであり、その改善が求められていた。

【0010】本発明者らは、上述した問題点について鋭意研究を重ねている過程で、シリケート膜やアルミネート膜からなる薄膜を、膜厚及び膜質の面内均一性よく基板上に形成することができる極めて有効な薄膜形成方法を見いだすことに成功すると共に、そうした新規な着想に基づいて、基板内に金属元素を導入することができる

新規な薄膜形成手段に到達した。

【0011】本発明の目的は、基板内に金属元素を導入する新規な薄膜形成手段を提供すると共に、シリサイド膜、シリケート膜もしくはアルミネート膜等からなる薄膜を膜厚及び膜質の面内均一性よく基板上に形成することができる薄膜形成方法を提供し、さらにその方法を用いた半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上述した目的を達成する本発明の薄膜形成方法は、基板上に少なくとも1種の金属元素を含有する化合物を供給する第1ステップと、前記金属元素を該基板に導入するために該基板に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップとを交互に繰り返すことに特徴を有するものである。

【0013】この発明によれば、第1ステップで基板上に供給された化合物は第2ステップで分解され、その化合物が含有する少なくとも1種の金属元素が基板に導入される。この発明は、こうした各ステップを交互に繰り返すので、その繰り返し回数を選択することにより、所望量の特定金属元素を基板に導入することができる。この薄膜形成方法により、例えば、タングステン、モリブデン、チタン、タンタル、白金等の特定金属元素をシリコン基板に導入してシリサイド膜を形成したり、ジルコニウム、ハフニウム、ランタン等の特定金属元素を SiO_2 膜もしくは Al_2O_3 膜中に導入してシリケート膜やアルミネート膜からなる高誘電率絶縁膜を形成することができる。

【0014】本発明の薄膜形成方法の第1ステップにおいて、前記化合物は、該化合物が基板上に吸着するのに必要な量以上供給されることに特徴を有し、さらに、前記化合物が基板上に飽和吸着することに特徴を有する。

【0015】これらの発明によれば、化合物を基板上に吸着させることができるので、第2ステップでのエネルギー粒子の照射により、化合物中の金属元素を基板に容易に導入させることができ、さらに、化合物を飽和吸着させることにより、化合物中の金属元素を基板面に均一に導入させることができる。

【0016】本発明の薄膜形成方法の第2ステップにおいて、前記エネルギー粒子がプラズマであることに特徴を有し、前記プラズマは、不活性ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと酸素との混合ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと窒素との混合ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと酸素と窒素との混合ガスを励起したプラズマ、および、窒素ガスを励起したプラズマ、の群から選択される1のプラズマであることに特徴を有し、前記不活性ガスが、アルゴンであることに特徴を有する。

【0017】これらの発明によれば、化合物はプラズマにより分解され、化合物中の金属元素は基板内に導入される。プラズマが酸素を含む場合には、膜中の炭素等の汚染物質を酸化除去させて膜の緻密化に寄与でき、ま

た、プラズマが窒素を含む場合または窒素プラズマの場合には、窒素を膜中に含有させてボロン（B）等の拡散の抑制に寄与できる。

【0018】本発明の薄膜形成方法において、第1ステップで供給される金属元素とは異なる種類の金属元素を含有する化合物を基板上に供給するステップを、第1ステップに代えて任意のタイミングで適用することに特徴を有する。この発明によれば、第1ステップで供給される金属元素以外の金属元素を、任意の量だけ含有させることができる。

【0019】本発明の薄膜形成方法において、前記基板が、シリコン、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物、アルミニウム酸化物、アルミニウム窒化物およびアルミニウム酸窒化物の群から選択される1の材質からなることが好ましい。

【0020】本発明の薄膜形成方法において、前記化合物が、シリサイド膜を形成するための高融点金属を含有する化合物であることが好ましい。

【0021】本発明の薄膜形成方法において、前記化合物が、ジルコニウム、ハフニウムおよびランタノイドの群から選択される少なくとも1の金属元素を含有することに特徴を有し、また、第1ステップと第2ステップを繰り返すことにより、形成される薄膜の誘電率を徐々に高くすることが好ましい。

【0022】本発明の薄膜形成方法において、前記化合物が、酸素及び／又は窒素を含有する有機金属化合物であることが好ましい。この発明によれば、化合物が酸素及び／又は窒素を含有するので、例えば酸素の場合には膜中の炭素等の汚染物質を酸化除去させて膜の緻密化に寄与でき、窒素の場合には窒素を膜中に含有させてボロン（B）等の拡散の抑制に寄与できる。

【0023】上述した目的を達成する本発明の薄膜形成方法は、保護膜が形成された基板上に、少なくとも1種の金属元素を含有する化合物を供給する第1ステップと、前記金属元素を該基板に導入するために該基板に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップとを交互に繰り返した後、前記保護膜を除去することに特徴を有する。この薄膜形成方法においては、保護膜を除去した後の基板にシリサイド膜が形成されることに特徴を有する。この発明によれば、金属元素が保護膜を通して基板内に導入されるので、その保護膜により、薄膜のダメージを極力防ぐことができると共に、導入すべき金属元素以外の元素が基板内に導入されるのを防ぐことができる。この薄膜形成方法によれば、シリサイド膜を形成するのに便利である。

【0024】上述した目的を達成する本発明の半導体装置の製造方法は、上述した本発明の薄膜形成方法を工程中に有することに特徴を有する。この発明によれば、例えば、タングステン、モリブデン、チタン等の特定金属元素を導入したシリサイド膜や、ジルコニウムやハフニ

ウム等の特定金属元素を含有させたシリケート膜やアルミネート膜等からなる高誘電率絶縁膜を、膜厚や膜質の面内均一性よく形成できる薄膜形成工程を有するので、MOSトランジスタ等の半導体超高集積回路の集積度の向上を可能にさせる。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の薄膜形成方法および半導体装置の製造方法について、図面を参照しつつ説明する。

10 【0026】本発明は、図1に示すように、基板1上に少なくとも1種の金属元素3を含有する化合物2を供給し（第1ステップ；図1（b））、その後、基板1に対してエネルギー粒子4を照射し（第2ステップ；図1（c））、薄膜5を形成する方法である。このとき、第1ステップで基板1上に供給された化合物2は第2ステップで分解され、その化合物2が含有する少なくとも1種の金属元素3（本願では、文脈に応じて、導入金属元素または特定金属元素ということがある。）が基板1に導入され、その結果、薄膜5（図1（d））が形成される。本発明においては、図1（e）～（g）に示すように、第1ステップと第2ステップとを交互に繰り返すことにより、形成された薄膜5中にさらに金属元素3が導入される。

【0027】なお、2回目の繰り返しからは、形成された薄膜5は本発明でいうところの「基板1」として作用することとなり、その薄膜5上に化合物が供給され、その薄膜5に対してエネルギー粒子が照射される。したがって、第1ステップと第2ステップの2回目以降の繰り返しからは、薄膜5は基板1として作用し、それらは同義となる。

30 【0028】以下、第1ステップと第2ステップを説明しつつ、各構成について説明する。

【0029】（第1ステップ）第1ステップは、基板1上に少なくとも1種の金属元素3を含有する化合物2を供給するステップである。

【0030】基板1は、化合物2中の金属元素3が導入されて薄膜5を形成することができるものであれば特に限定されず、シリコン基板、シリコン以外の金属基板、酸化物基板、窒化物基板、酸窒化物基板等、導入すべき金属元素3と基板1の構成元素とを考慮して選定される。また、ゲルマニウム等の半導体材料からなる基板または半導体材料を含有する基板であってもよい。

40 【0031】本願出願時点で認識されている薄膜の実用性を考慮すると、シリコン、シリコン酸化物、シリコン窒化物、シリコン酸窒化物、アルミニウム酸化物、アルミニウム窒化物およびアルミニウム酸窒化物の群から選択される1の材質からなるものが好ましく用いられる。具体例としては、シリコンウエハーを用いたり、シリコンウエハーの表面に酸化、窒化または酸窒化処理したものを用いたり、シリコンウエハー等の上に成膜されたア

ルミニウム膜の表面に酸化、窒化または酸窒化処理したものをを用いることができる。こうした基板の結晶状態は、結晶質でも非晶質（アモルファス）でもよく特に限定されない。

【0032】本発明においては、基板1の材質と導入金属元素3の種類を選択することにより、種々の機能性薄膜を形成することができる。例えば、基板1にシリコンを使用した場合は、タングステン、モリブデン、チタン、タンタル、白金等の金属元素を導入してシリサイド膜とすることができる。また、基板1にシリコン酸化物、シリコン窒化物またはシリコン酸窒化物を使用した場合やアルミニウム酸化物、アルミニウム窒化物またはアルミニウム酸窒化物を使用した場合には、ジルコニウム、ハフニウム、ランタン等の金属元素を導入してシリケート膜やアルミネート膜とすることができる。

【0033】化合物2は、(イ)形成しようとする薄膜の組成に応じた導入金属元素3を含有するものであり、さらに、(ロ)成膜室に供給された後においては、基板上に吸着する性質を有するものである。こうした化合物は、基板内に導入される金属元素を1種又は2種以上含有するものであればよく特に限定されないが、通常は、1種の導入金属元素3を含有する有機金属化合物が好ましく使用される。

【0034】化合物2の具体例としては、上述した

(イ)に対しては、シリサイド膜を形成するための高融点金属（例えばタングステン、モリブデン、チタン、タンタル、白金等）を含有する有機金属化合物、シリケート膜やアルミネート膜を形成するためのジルコニウム、ハフニウムおよびランタノイドの群から選択される少なくとも1の金属元素を含有する有機金属化合物、等を挙げることができる。また、上述した(ロ)に対しては、例えば、①ジメチルアミノチタン、四塩化チタン、テトラキスジエチルアミチタニウム $\{Ti[N(CH_3)_2]_4\}$ 、トリシジピバロイルメタナートコバルト $\{Co(C_{11}H_{19}O_2)_3\}$ 、ペンタエトキシタンタル $\{Ta(OC_2H_5)_5\}$ 、ヘキサフロロアセチルアセトネートプラチナ $\{Pt(C_5HF_6O_2)_2\}$ 等の有機金属化合物、②ターシャリーブトキ・ハフニウム $\{Hf(OtBu)_4\}$ 、アセチルアセトネート・ハフニウム $\{Hf(Acac)_4\}$ 、ジエチルアミノ・ハフニウム $\{Hf(NEt_2)_4\}$ 、ターシャリーブトキ・ジルコニウム $\{Zr(OtBu)_4\}$ 、アセチルアセトネート・ジルコニウム $\{Zr(Acac)_4\}$ 、および、ジエチルアミノ・ジルコニウム $\{Zr(NEt_2)_4\}$ の群から選択される何れか1種の有機金属化合物、③ランタン、テルビウム、エルビウム、ホルミウム、ジスプロシウム、および、プラセオジウムの群から選択される何れか1種のジピバロイルメタネート化合物、例えばジピバロイルメタネート(DPM)・ランタン $\{La(C_{11}H_{19}O_2)_3\}$ 、が好ましく用いられる。

【0035】上記のうち、①の有機金属化合物は、シリサイド膜の形成に好適に使用され、②および③の有機金属化合物は、シリケート膜やアルミネート膜の形成に好適に使用される。なお、②および③の化合物は、酸素及び/又は窒素を含有するので、例えば化合物が酸素を含有する場合には、後述する第2ステップの際に膜中の炭素等の汚染物質を酸化除去させて膜の緻密化に寄与でき、化合物が窒素を含有する場合には、窒素含有膜を形成できるので、ボロン(B)等の拡散の抑制に寄与できる。

【0036】第1ステップにおいて、化合物は、その化合物が基板上に吸着するのに必要な量以上供給される。その「必要な量」とは、基板温度、そのときの平衡蒸気圧、供給された化合物のガス分圧、供給された化合物の反応室内の滞在時間等が考慮されて設定される。例えば、反応室内の水分圧を 10^{-3} Pa以下に保持することにより、成膜室内での水と化合物との気相反応を抑制できるので、化合物を基板に安定して吸着させることができる。また、基板の温度を、化合物の自己分解が発生しない温度に設定することによっても、化合物を基板に安定して吸着させることができる。例えば、有機金属化合物であるターシャリーブトキ・ハフニウムを用いる場合には、基板の温度を、常温(20℃以上)から300℃の範囲に設定することが好ましい。より具体的には、後述の実施例に記載したとおりである。吸着した化合物中の金属元素は、後述の第2ステップにより基板内に容易に導入される。

【0037】化合物は、基板上に飽和吸着することが好ましい。基板上に飽和吸着した化合物は、後述の第2ステップにより、その化合物が含有する金属元素を基板面に均一に導入させることができる。なお、ここでいう「飽和吸着」とは、基板面が供給された化合物によって一様に占められ、基板上への化合物の吸着が飽和に達している状態のことであり、極めて均一な状態で基板面上に存在する状態のことである。特に、上述した化合物は、何れも大きな立体障害を有する有機金属化合物であるので、基板上に多くの有機金属化合物が堆積した場合であっても、基板表面に吸着した有機金属化合物中の導入金属元素だけは、少なくとも基板内に導入される。

【0038】次に、第1ステップにおける化合物の供給手段について説明する。

【0039】図2は、本発明の薄膜形成方法で用いる薄膜形成装置100の一例を示す概略図である。成膜室101は、ドライポンプやドラッグ分子ポンプ等からなる真空ポンプ105で排気されて減圧下におかれる。成膜室内のベース真空度は 10^{-4} Pa以下であり、水の分圧は常に 10^{-3} Pa以下に保たれる。ベース真空度と水の分圧がこの値を超える場合には、残留水との間で通常のCVD反応が生じることとなる。装置上部にはラジカル源104が装着され、そのラジカル源104にマイクロ

波を印加することによりプラズマが生成される。ラジカル源 104 には、封止バルブ 110 とマスフローコントローラ 106 を介して、アルゴン等の不活性ガス、または、アルゴン等の不活性ガスと酸素及び／又は窒素との混合ガスを送るためのガスボンベ 108 が装着される。また、この薄膜形成装置 100 には、基板 103 を加熱するためのヒータ 102 が装着されており、基板 103 はヒータ 102 で加熱される。この薄膜形成装置 100 において、化合物は次の 2 通りの手段で基板上に供給される。

【0040】第 1 の供給手段は、液体の化合物を所定の温度に加熱して蒸気圧を高めてガス状にし、マスフローコントローラ 106 を介して成膜室 101 に導入する供給手段である。この第 1 の供給手段で、ガス状の化合物を基材 103 上に供給するために、装置 100 には、加熱機構付き原料シリンダ 107、マスフローコントローラ 106、および封止バルブ 110 からなる供給流路が備えられている。

【0041】第 2 の供給手段は、液体マスフローコントローラ 111 により液体の化合物の液量を制御し、その後、気化器 109 で液体を気化させて成膜室 101 に導入する供給手段である。この第 2 の供給手段で化合物のガスを基材 103 上に供給するために、装置 100 には、液体原料シリンダ 112、液体を加圧して送液するためのヘリウムガスボンベ 113、液体マスフローコントローラ 111、気化器 109、および封止バルブ 110 からなる供給流路が備えられている。

【0042】これらの 2 通りの供給手段において、加熱により蒸気圧を容易に高めることができる化合物（例えば、ターシャリープトキシド等）に対しては、マスフローコントローラ 106 を使用する第 1 の供給手段が好ましく適用され、蒸気圧が低い化合物（例えば、ジピバロイルメタネート（DPM）等）に対しては、気化器 109 を用いる第 2 の供給手段が好ましく適用される。

【0043】（第 2 ステップ）第 2 ステップは、基板 1 に対してエネルギー粒子 4 を照射するステップである。この第 2 ステップで照射されるエネルギー粒子 4 は、上述した第 1 ステップで基板 1 上に供給された化合物 2 を分解し、その化合物 2 が含有する少なくとも 1 種の金属元素 3 を基板 1 に導入するように作用する。

【0044】エネルギー粒子 4 は、上述した作用を有するものであればよく種々のエネルギー粒子を適用でき、例えば、プラズマ、イオン、ラジカル、電子線、紫外線（真空紫外線（エキシマ）も含む。）、X 線等を適用できる。こうした中から適切なエネルギー粒子を選択するにあたっては、そのエネルギー粒子を照射することにより化合物中の金属元素を基板内に導入することができるかどうかを考慮され、さらに、基板温度等の成膜条件が考慮されて選択される。通常、プラズマが好ましく選択される。

【0045】プラズマは、正負の荷電粒子が共存して電気的中性になっている物質の状態であり、その種類は、最終的に形成される薄膜の組成を考慮して選択される。例えば、不活性ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと酸素との混合ガスを励起したプラズマ、不活性ガスと窒素との混合ガスを励起したプラズマ、および、窒素ガスを励起したプラズマ、の群から選択される 1 のプラズマであることが好ましい。また、これらのプラズマ中に水素を若干（0.1～10%程度）含有させてもよく、その水素は、カーボンと結合して薄膜中のカーボンを除去し、カーボン汚染を防止するように作用する。なお、窒素は一般的には不活性ガスの範疇に含まれるとされているが、本発明において窒素は反応性材料として作用するので、本願においては不活性ガスには含まれない。従って、本願における不活性ガスは、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガス（第 18 族元素）を指すものであり、特に、アルゴンであることが好ましい。

【0046】不活性ガスのみを励起したプラズマは、シリサイド膜を形成する場合に好ましく利用される。この場合には、供給される化合物もその化学構造中に酸素や窒素を含有していないものであることが好ましい。

【0047】プラズマが酸素を含む場合には、その酸素の作用により、形成された薄膜中の炭素等の汚染物質が酸化し除去され、その結果、膜が緻密化するという利点がある。また、プラズマが窒素を含む場合または窒素プラズマの場合には、その窒素が基板内に取り込まれて窒素含有シリケート膜もしくは窒素含有アルミネート膜等が形成されるので、その窒素の作用により、例えばボロン等の異種原子の拡散を抑制できるという利点がある。混合ガスを励起させたプラズマの場合において、その混合ガス中の酸素や窒素の含有割合は、混合させたガスの作用を考慮して設定されるが、好ましい酸素含有割合は 0.1～50% であり、好ましい窒素含有割合は 0.1～100%（全て窒素の場合を含む。）である。

【0048】エネルギー粒子の照射条件は、基板上に吸着している化合物が分解し、その化合物中に含まれる金属元素が、そのエネルギー粒子の照射で全て基板中に導入されるように設定されることが好ましい。こうすることにより、導入される金属元素の原子含有量は、基材表面に吸着している化合物の吸着量のみに依存することとなり、導入金属元素の面内均一性を極めて高めることができる。エネルギー粒子としてアルゴンプラズマを適用した場合において、その好ましい条件は、プラズマ発生圧力が $10^{-4} \sim 10 \text{ Pa}$ 、好ましくは $10^{-3} \sim 10 \text{ Pa}$ であり、プラズマ電力密度が $0.001 \sim 1 \text{ W/cm}^2$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.1 \text{ W/cm}^2$ である。こうしたプラズマ条件により、基板上に吸着した化合物がプラズマにより分解し、その化合物中に含有されている

金属元素が基板中に導入される。

【0049】（各ステップの繰り返し）第1ステップと第2ステップの各1回の操作で基板内に導入される金属元素の原子含有量は、基板の表面に吸着する化合物の吸着量に依存する。そのため、第1ステップと第2ステップとを繰り返すことにより、導入する金属元素の原子含有量を増加させることができる。なお、第2ステップにより基板内に金属元素が導入されて薄膜が形成された後においては、その薄膜が基板として作用（この場合は薄膜と基板は同義となる。）し、再び第1ステップおよび第2ステップの順に各ステップが繰り返される。

【0050】こうした繰り返しにより、形成される薄膜中の金属元素の原子含有量は徐々に増加する。例えば、シリコン酸化物基板にジルコニウムまたはハフニウム等の金属元素を導入した場合においては、各ステップを繰り返すことにより、ジルコニウムまたはハフニウム等の金属元素の原子含有量を徐々に増すことができ、形成された薄膜の誘電率を徐々に高めることができる（後述の図6および図7を参照。）。

【0051】本発明の薄膜形成方法においては、第1ステップで供給される金属元素とは異なる種類の金属元素を含有する化合物を基板上に供給するステップを、第1ステップに代えて任意のタイミングで適用することができる。こうしたステップを第1ステップに代えて適用することにより、第1ステップで供給される金属元素以外の金属元素を、薄膜中に任意の量だけ導入させることができる。

【0052】そうしたステップは、第1ステップと交互に適用しても、例えば数回又は数十回毎に適用してもよく、形成される薄膜の物性等を考慮して任意に設定できる。具体例としては、ジルコニウムシリケート膜を形成する過程で、ジルコニウムを含有する有機金属化合物を供給する第1ステップの代わりに、アルミニウムを含有する有機金属化合物（例えば、トリメチルアルミニウム）を一定間隔で供給するステップを適用することにより、アルミニウム含有ジルコニウムシリケート膜が得られる。このシリケート膜は、結晶化抑制作用および酸素イオン透過性抑制作用があるアルミニウムを含有するのでより好ましい特性が得られる。また、ハフニウムを含有する有機金属化合物（例えば、ターシャリーブトキ・ハフニウム）を一定間隔で供給するステップを適用することにより、ハフニウム含有ジルコニウムシリケート膜を得ることもできる。このシリケート膜は、上部ポリシリコン電極堆積時の膜質劣化防止作用がある。

【0053】また、本発明において、第2ステップと同時にまたは第2ステップの後に、酸素雰囲気中での熱処理または酸素ラジカルの照射処理を施すことにより、薄膜中の炭素を酸化して含有する炭素不純物を低減させたり、酸素欠損欠陥の補償等の膜質改善や膜密度の上昇により、シリケート膜を緻密化させることができる。ま

た、第2ステップと同時にまたは第2ステップの後に、窒素ラジカルの照射処理または酸素と窒素との混合ラジカルの照射処理を施すことにより、薄膜中に窒素を含有させることができる。

【0054】（保護膜を介した薄膜形成方法）本発明の保護膜を介した薄膜形成方法は、図3の（a）～（g）に示すように、保護膜19が形成された基板11上に上述の第1ステップと第2ステップを交互に繰り返した後、図3（h）に示すように、その保護膜19'を除去する方法である。ここで、符号19の保護膜は、予め形成された初期状態の保護膜を指し、符号19'の保護膜は、第1ステップと第2ステップが各一回行われ、導入金属元素3が含まれた後の保護膜を指している。

【0055】この薄膜形成方法によれば、保護膜19'が除去された後に現れる基板11に薄膜15が形成されている。この薄膜形成方法は、保護膜19、19'を通して基板11内に金属元素13を導入するので、その保護膜19、19'の作用により、導入元素13以外の元素が基板内に導入されるのを防いだり、シリコン基板界面の欠陥・ラフネスの増大・絶縁膜中の欠陥等のダメージの少ない薄膜を形成できる。その結果、形成される薄膜15への汚染物質の混入の防止や、低ダメージの均質な薄膜を形成することができるという格別の効果がある。

【0056】この薄膜形成方法は、例えば、シリコン基板を熱酸化処理してなるシリコン酸化物を保護膜19としてシリコン基板上に形成し、保護膜19が形成されたシリコン基板上に、少なくとも1種の金属元素3を含有する化合物2を供給し（第1ステップ）、その後、保護膜19が形成されたシリコン基板に対してエネルギー粒子を照射する（第2ステップ）。このとき、化合物はエネルギー粒子で分解され、その化合物が含有する少なくとも1種の金属元素が保護膜内およびシリコン基板内に導入される。その後、例えば窒素中での熱処理が施されることにより、シリコン基板内に導入された元素とシリコンとの間でシリサイド膜が形成される。こうして形成されたシリサイド膜は、保護膜19の作用により、ダメージが少なく汚染も少ない。

【0057】なお、保護膜19としては、シリコン基板上に形成したシリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜等を挙げることができる。また、この方法における化合物は、上述した各種の化合物から選択することができるが、シリサイド膜を形成する場合においては、タングステン、モリブデン、チタン、タンタル、白金等の高融点金属を含有する有機金属化合物を好ましく使用できる。また、この発明における第1ステップと第2ステップにおけるその他の条件は、上述した第1ステップおよび第2ステップについて説明した条件と同じである。

【0058】（半導体装置）本発明の半導体装置の製造

方法は、半導体装置の製造工程において、上述した薄膜形成方法をその工程中に有するものである。

【0059】上述した薄膜形成方法は、例えば、高融点金属導入したシリサイド膜や、ジルコニウムやハフニウム等の特定元素を含有させたシリケート膜やアルミネート膜等からなる高誘電率絶縁膜を、膜厚および膜質の面内均一性よく形成できるので、こうした薄膜形成工程をその一部に有する半導体装置の製造方法によれば、MOSトランジスタ等の半導体超高集積回路の集積度の向上を可能にさせることができる。

【0060】

【実施例】本発明の薄膜形成方法および半導体装置の製造方法について、実施例により具体的に説明する。なお、以下において、金属元素やガス成分元素（酸素、窒素、水素等）の含有量を表す「%」は「原子%」のことである。

【0061】＜第1実施例＞第1実施例は、ハフニウムシリケート膜を形成した例である。基板には、シリコン基板上に熱酸化法で形成した厚さ1nmのシリコン酸化膜を用いた。このシリコン酸化膜上に化合物を供給する第1ステップにおいては、化合物として、ハフニウムを導金属元素としたターシャリーブトキシ・ハフニウム $\{Hf(OtBu)_4\}$ を用いた。基板であるシリコン酸化膜に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップにおいては、エネルギー粒子として、アルゴンプラズマを採用した。

【0062】本実施例は、この第1ステップと第2ステップを交互に繰り返してハフニウムシリケート膜の形成を試みた。まず、基板103を300℃まで加熱した後、295～305℃の範囲に制御し、有機金属化合物であるターシャリーブトキシ・ハフニウムを約80℃に加熱してマスフローコントローラ106を介して分圧100Paで1秒間成膜室101に供給した（図2を参照）。成膜室101内のこうした条件により、供給された化合物は自己分解せず、基板103への吸着量が一定となるように制御された。次いで、エネルギー粒子であるアルゴンプラズマを、分圧1Paで0.1W/cm²の電力を印加して5秒間発生させた。こうした第1ステップと第2ステップとを交互に繰り返して、基板内に所定量のハフニウム原子を導入した。最後に、アルゴン中に酸素を50%含有させた混合ガスのプラズマを基板に照射し、ハフニウムのシリケート膜の残留炭素を低減し、酸素欠損を補償した。

【0063】第1実施例において、以下の結果が得られた。

【0064】（1）アルゴンプラズマ発生時の圧力を10⁻⁴～10Paの範囲としたとき、膜質及び膜厚の面内均一性が優れていた。また、プラズマ電力密度を0.001～1W/cm²の範囲としたとき、膜質及び膜厚の面内均一性が優れていた。なお、上記値よりも低圧ある

いは高電力密度にしてプラズマを発生させると、基板にダメージが入り界面準位密度の増大が見られた。

【0065】（2）アルゴンプラズマを照射した後に酸素雰囲気中での熱処理を行う場合は、圧力1Paで0.1W/cm²の電力を印加してアルゴンプラズマを発生させ、そのアルゴンプラズマを基板に60秒照射し、その後酸素雰囲気中で熱処理を行った。熱処理条件としては、窒素雰囲気中、酸素雰囲気中または真空中において、500～950℃程度の温度で1分程度処理することが好ましく、上述した薄膜形成装置で成膜した後、同一装置で引き続き熱処理を行う方法が更に好ましかった。また、アルゴンプラズマの照射と同時に酸化を行う場合は、アルゴンガス中におよそ3%の酸素を含有させてなる混合ガスのプラズマを照射することにより行った。

【0066】（3）アルゴンプラズマの照射と同時に窒素を行う場合は、アルゴンガス中に窒素を3%含有させてなる混合ガスのプラズマを照射することにより行った。この場合において、膜中におよそ0.1%の微量窒素が含有された。

【0067】また、図4に示すように、ハフニウムシリケート膜の形成時の窒素添加効果についての検討も行った。図4に示すように、混合ガス中の窒素含有率の増加に伴って、ハフニウムシリケート膜中の窒素含有量も上昇した。なお、窒素が100%のときでもハフニウムシリケート膜中に酸素が含有しているのが確認されたが、これは、シリコン酸化物に含まれる酸素の影響と、ターシャリーブトキシ・ハフニウム原料中に含まれる酸素の影響とによるものである。

【0068】（4）第1ステップとアルゴンプラズマを照射する第2ステップとを10回繰り返した後に、上述した酸素雰囲気中での熱処理を行って薄膜を形成した。得られた薄膜について、2次イオン質量分析により膜構成元素の深さ方向分析を行った。図5はその分析結果である。なお、シリコン基板上の各層の厚さを断面TEM観察により測定した結果、シリコン基板上に0.5nmのSiO₂層を介して、1.1nmシリケート層（膜）が形成され、さらに表面には0.4nmのSiO₂過剰な層が形成されることが分かった。

【0069】（5）図6は、形成されたシリケート膜中のハフニウム含有量およびシリケート膜厚に及ぼす、第1ステップと第2ステップの繰り返し回数の影響を示す図であり、図7は、形成されたシリケート膜の比誘電率に及ぼす、第1ステップと第2ステップの繰り返し回数の影響を示す図である。

【0070】シリケート膜中のハフニウム含有量は、繰り返し回数が増すに従って、ほぼ直線的に上昇した。そして、比誘電率の値も、繰り返し回数が増すに従ってほぼ直線的に上昇し、ハフニウムが導入されていない場合のシリコン酸化物の比誘電率値4から、ハフニウムを5

0%含有した場合の比誘電率12まで、連続的に変化した。従って、第1ステップと第2ステップとを交互に繰り返すことにより、シリコン酸化膜15に導入されるハフニウムの含有量をリニアに増加させて、薄膜の比誘電率をリニアに増加させることができた。また、こうして導入されたハフニウムは、シリコン酸化膜中に極めて均一に導入されていた。

【0071】一方、シリケート膜の膜厚は、繰り返し回数の増大に伴い若干増大するが、ある膜厚以上からは飽和する傾向にあった。また、ハフニウム含有量50%以下のシリケート膜では、1050℃の熱処理後も結晶化を起さず、さらには上部のポリシリコン電極とも反応せず、劣化は見られなかった。

【0072】(6) 図8は、第1ステップと第2ステップとを10サイクル繰り返して形成したハフニウムシリケート膜をSiO₂膜に換算した場合の膜厚と電気特性(リーク特性)との関係を示すものである。ハフニウムシリケート膜は、SiO₂膜に比べて大幅にリーク電流が低減されていた。

【0073】(7) 本発明の第1実施例では、成膜室1内の水分圧を常に10⁻³ Pa以下に保つことにより、原料と水との気相反応を完全に抑制することができた。さらに、この第1実施例では、原理的に有機金属化合物が飽和吸着し、その化合物が含有する金属元素がプラズマ照射により均一に基板内に導入されるので、膜厚および導入された金属元素の面内均一を極めて良好にすることができた。

【0074】膜厚の面内分布は、分光エリプソメトリーによる膜厚測定の結果、8インチウエハ面内で±0.1 nm以下であり、金属元素の原子含有量の面内分布は、±0.1%以下であった。なお、基板温度を350℃および400℃に変えて同様の成膜実験を行ったところ、上記温度では有機金属化合物の激しい自己分解が発生し、膜質及び膜厚の均一性は損なわれた。これは、300℃以上では有機金属化合物が激しく自己分解し、通常のCVD反応による成長が進行するためであった。

【0075】なお、有機金属化合物としては、ターシャリーブトキシド以外のアセチルアセトネート・ハフニウムやジエチルアミド・ハフニウムを用いた場合にも同様の効果が得られ、ターシャリーブトキ・ジルコニウム、アセチルアセトネート・ジルコニウム、ジエチルアミド・ジルコニウムを用いた場合は、ジルコニウムシリケート膜を成膜できることを確認した。なお、これらの材料においても、基板温度300℃以上では有機金属化合物の激しい自己分解が生じるため、基板温度を300℃以下として良好な均一性を得ることができた。

【0076】<第2実施例>第2実施例は、Al₂O₃膜で被覆されたシリコン基板上にハフニウムアルミネート膜を形成した例である。基板には、シリコン基板上にAl₂O₃膜を1 nm形成したものをを用いた。このAl₂O₃

膜は、トリメチルアルミニウムとH₂Oを原料に用いた原子層堆積法により形成した。このAl₂O₃膜上に化合物を供給する第1ステップにおいては、化合物として、第1実施例と同じターシャリーブトキシ・ハフニウム{Hf(OtBu)₄}を用いた。基板であるAl₂O₃膜に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップにおいては、エネルギー粒子として、アルゴンプラズマを採用した。

【0077】本実施例は、この第1ステップと第2ステップを交互に繰り返してハフニウムアルミネート膜の形成を試みた。先ず、基板を200℃まで加熱した後に各操作を行った以外は、第1実施例と同じ条件で第1ステップと第2ステップを交互に繰り返した。その結果、第1実施例と同様に、Al₂O₃膜中にハフニウム原子が導入され、シリコン基板上にAl₂O₃膜を介してハフニウムアルミネート膜が形成された。

【0078】この第2実施例においても、第1実施例と同様に、繰り返し回数を10回から60回まで変化させることにより、ハフニウムアルミネート膜の組成を約10%から約50%まで変換することができ、そのときの比誘電率の値は約10から20まで変化した。

【0079】ハフニウム含有量50%以下のアルミネート膜では、1050℃の熱処理後も結晶化を起さず、さらには上部のポリシリコン電極とも反応せず、劣化は見られなかった。なお、その他については、第1実施例と同様の条件で成膜し、同様の結果が得られた。

【0080】<第3実施例>第3実施例は、ランタンシリケート膜を形成した例である。基板には、8インチのシリコン基板上に熱酸化法で形成した厚さ1 nmのシリコン酸化膜を用いた。このシリコン酸化膜上に化合物を供給する第1ステップにおいては、化合物として、ランタンを導入金属元素としたジビバロイルメタネート(DPM)・ランタン{La(C₁₁H₁₉O₂)₃}を用いた。なお、ランタンのDPMは、室温で白色の粉末であり、これを酢酸ブチル中に0.1 mol/Lで溶解した溶液を0.1 g/minの割合で気化させて、200℃以上に加熱した配管を通して成膜室内に供給した。ランタンDPMの照射分圧は、100 Paであり、アルゴンプラズマは、分圧1 Paで10 Wの電力を印加して発生させた。基板であるシリコン酸化膜に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップにおいては、エネルギー粒子として、アルゴンプラズマを採用した。

【0081】本実施例は、この第1ステップと第2ステップを交互に繰り返してランタンシリケート膜の形成を試みた。この実施例も、上述の第1実施例および第2実施例と同様、シリコン酸化膜中にランタンが導入され、極めて均一性良くランタンシリケート膜を形成できたことを確認した。

【0082】ランタンを50%含むシリケート膜は、1050℃の熱処理により上部のポリシリコンと反応する

ことはなく、劣化は見られなかった。ランタン以外にも、テルビウム、エルビウム、ホルミウム、ジスプロシウム、プラセオジウムのDPM化合物を用いても同様の効果が得られた。

【0083】<第4実施例>第4実施例は、ランタンアルミネート膜を形成した例である。基板には、シリコン基板上に Al_2O_3 膜を1nm形成したものを用いた。この Al_2O_3 膜は、第2実施例と同様、トリメチルアルミニウムと H_2O を原料に用いた原子層堆積法により形成した。この Al_2O_3 膜上に化合物を供給する第1ステップにおいては、化合物として、第3実施例と同様に、ランタンを導入金属元素としたジビバロイルメタネート (DPM)・ランタン $\{\text{La}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3\}$ を用いた。基板である Al_2O_3 膜に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップにおいては、エネルギー粒子として、アルゴンプラズマを採用した。なお、ランタンDPMについては、第3実施例の場合と同じである。

【0084】本実施例は、この第1ステップと第2ステップを交互に繰り返してランタンシリケート膜の形成を試みた。この実施例も、上述の第1実施例および第2実施例と同様、アルミナ中にランタンが導入され、極めて均一性良くランタンアルミネート膜を形成できたことを確認した。

【0085】ランタンを50%含むアルミネート膜は、1050℃の熱処理により上部のポリシリコンと反応することではなく、劣化は見られなかった。ランタン以外にも、テルビウム、エルビウム、ホルミウム、ジスプロシウム、プラセオジウムのDPM化合物を用いても同様の効果が得られた。

【0086】<第5実施例>第5実施例は、チタンシリサイド膜を形成した例である。基板には、1%希フッ酸に浸漬させて表面の自然酸化膜を除去したシリコン基板を用いた。このシリコン基板に化合物を供給する第1ステップにおいては、化合物として、チタンを導入金属元素とし且つ酸素を含まない化合物であるテトラキスジエチルアミチタニウム $\{\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4\}$ を用いた。基板であるシリコン基板に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップにおいては、エネルギー粒子として、アルゴンプラズマを採用した。

【0087】本実施例は、この第1ステップと第2ステップを交互に10サイクル繰り返してチタンシリサイド膜の形成を試みた。まず、基板を300℃まで加熱した後、295～305℃の範囲に制御し、化合物であるテトラキスジエチルアミチタニウムを約80℃に加熱してマスフローコントローラを介して分圧100Paで1秒間成膜室に供給した。成膜室内のこうした条件により、供給された化合物は自己分解せず、基板への吸着量が一定となるように制御された。次いで、エネルギー粒子であるアルゴンプラズマを、分圧1Paで0.1W/cm²の電力を印加して5秒間発生させた。こうした第1ス

テップと第2ステップとを10サイクル繰り返して、シリコン基板内にチタンを導入した。最後に、窒素中で500℃・10分間アニールし、厚さ約1nmのチタンシリサイド膜を形成した。

【0088】<第6実施例>第6実施例は、コバルトシリサイド膜を形成した例である。基板には、第5実施例と同様の、1%希フッ酸に浸漬させて表面の自然酸化膜を除去したシリコン基板を用いた。このシリコン基板に化合物を供給する第1ステップにおいては、化合物として、コバルトを導入金属元素とした化合物であるトリスジビバロイルメタナートコバルト $\{\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3\}$ を用いた。基板であるシリコン基板に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップにおいては、エネルギー粒子として、アルゴンプラズマを採用した。

【0089】本実施例は、第5実施例と同様の方法で、この第1ステップと第2ステップを交互に10サイクル繰り返してコバルトシリサイド膜の形成を試みた。なお、トリスジビバロイルメタナートコバルトは、第3実施例のランタンと同様に、室温で白色の粉末であり、これを酢酸ブチル中に0.1mol/Lで溶解した溶液を0.1g/minの割合で気化させて、200℃以上に加熱した配管を通して成膜室内に供給した。コバルト化合物の照射分圧は、100Paであり、アルゴンプラズマは、分圧1Paで10Wの電力を印加して発生させた。

【0090】こうした第1ステップと第2ステップとを10サイクル繰り返して、シリコン基板内にコバルトを導入した。最後に、窒素中で500℃・10分間アニールし、厚さ約1nmのコバルトシリサイド膜を形成した。

【0091】<第7実施例>第7実施例は、保護膜を介してチタンシリサイド膜を形成した例である。基板には、1%希フッ酸に浸漬させてシリコン基板表面の自然酸化膜を除去した後、酸素雰囲気中で850℃・4秒間の急速熱酸化を行って厚さ1.5nmのシリコン酸化膜が形成されたシリコン基板を用いた。このシリコン酸化物が形成されたシリコン基板に化合物を供給する第1ステップにおいては、化合物として、チタンを導入金属元素とし且つ酸素を含まない化合物であるテトラキスジエチルアミチタニウム $\{\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4\}$ を用いた。シリコン酸化物が形成されたシリコン基板に対してエネルギー粒子を照射する第2ステップにおいては、エネルギー粒子として、アルゴンプラズマを採用した。

【0092】本実施例は、この第1ステップと第2ステップを交互に10サイクル繰り返してチタンシリサイド膜を形成した。その条件は、第5実施例と同じである。最後に、窒素中で500℃・10分間アニールした。シリコン酸化物にもチタンが導入されてシリケート化するとともに、シリコン基板には厚さ約0.5nmのチタンシリサイド膜が形成した。

【0093】シリケート層（膜）は、1%希フッ酸で溶解除去し、チタンシリサイド膜を露出した。形成されたチタンシリサイド膜は、シリコン酸化物を介して処理が行われたので、極力ダメージを与えない状態でシリケート化することができた。

【0094】＜第8実施例＞第8実施例は、本発明の薄膜形成方法を工程中に有する半導体装置30の製造方法の例である。

【0095】図9（d）は、第8実施例に係るn型トランジスタの断面図である。不純物濃度 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度のn型単結晶シリコン基板20上に、STI構造の素子分離領域21が形成されている。また、n型トランジスタ形成領域には、pウェル（図示せず）が形成されている。この素子分離領域21で分離されたトランジスタ領域には、しきい値をコントロールするための不純物濃度 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度のp型チャネル不純物層が形成されており（図示せず）、不純物濃度 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度のn型拡散層からなるソースドレイン領域22が形成されている。チャネル領域23上に、シリコン酸化膜24（膜厚0.5nm）を介してシリケート膜25が形成されている。シリケート膜25上には、多結晶シリコンとタングステンからなるゲート電極26が形成されている。また、層間絶縁膜27に設けたコンタクト孔を介して各ソースドレイン領域22と電気的に導通した各ソース電極・ドレイン電極28が形成されている。更にパッシベーション膜29によって全体が覆われている。

【0096】以下、n型単体トランジスタの製造方法について図9を用いて順次説明する。

【0097】先ず、n型単結晶シリコン基板21の表面を、過酸化水素、アンモニアおよび塩酸の混合水溶液を用いた洗浄法により洗浄する。この洗浄は、単結晶シリコン基板20の表面を洗浄することが目的であるため、上記以外の洗浄法を用いてもよいことは言うまでもない。次に、シリコン基板20上にpウェルを形成した後、RIE（Reactive Ion Etch）法を用いてシリコン基板20上に溝を掘り、その溝に絶縁膜を埋め込みトレンチ型の素子分離領域21を形成する。続いて、厚さ1nmのシリコン酸化膜24を形成した後、チャネルイオン注入を行いp型チャネル不純物層（図示せず）を形成する。さらに、800℃、10秒程度のRTA（Rapid Thermal Anneal）によりp型チャネル不純物層の活性化を行う（図9（a））。

【0098】次に、本発明に係る薄膜形成法によりハフニウムシリケート膜25を形成する。化合物を供給する第1ステップとアルゴンプラズマを照射する第2ステップとを10回交互に繰り返すことにより、およそ10%のハフニウムが含有されたシリケート膜25を形成した。続いて、酸素ラジカル照射および750℃、10分間の酸素雰囲気中熱処理により、膜中炭素の低減と酸素

欠損の補償を行った。以上の工程により、シリコン基板上には、0.5nmの SiO_2 層を介して1.1nmのシリケート層（膜）、および最表面に0.4nmの SiO_2 リッチな層が形成された。

【0099】次に、低圧気相成長法（LPCVD）により多結晶シリコンからなるゲート電極26を形成する。こうして形成されたゲート電極（多結晶シリコン）26上にフォトレジストパターン（図示せず）を形成し、これをエッチング用マスクとして用いる異方性エッチングにより、ゲート電極26、シリケート膜25、およびシリコン酸化膜24をパターニングする（図9（b））。

【0100】次に、フォトレジストパターン、ゲート電極26、シリケート膜25、シリコン酸化膜24をイオン注入用マスクとして用い、シリコン基板20に不純物イオンである砒素を注入することにより、自己整合的にソースドレイン領域22を形成する（図9（c））。

【0101】次に、フォトレジストパターンを除去し、ソースドレイン領域22及びゲート電極26の活性化のための熱処理（1気圧窒素雰囲気、1000℃、1秒）を行う。次に、層間絶縁膜27を形成する。次に、ソースドレイン領域22及びゲート電極26まで達するコンタクト孔を形成し、Co及びTiN（図示せず）を堆積し、窒素中で700℃、10秒のRTA（Rapid Thermal Anneal）処理を施した後、これをパターニングして規定のソース電極・ドレイン電極28およびゲート電極26を形成する（図9（d））。

【0102】更に、窒素：水素比9：1雰囲気中で400℃、10分のアニールを行い、最後に全面にパッシベーション膜29を形成し図9（d）に示す半導体装置30であるトランジスタを得る。

【0103】上記工程で作成したトランジスタのゲート絶縁膜であるシリケート膜25とゲート電極（多結晶シリコン）26との界面の界面準位密度は $7 \times 10^{10} / \text{cm}^2 \text{ eV}$ であり、通常の熱酸化で形成されたシリコン酸化膜とゲート電極との界面の界面準位密度とはほぼ同じ値であった。これは、本願発明では薄いシリコン酸化膜24を介して上部にシリケート膜25が形成されるので、ダメージの発生を低減できるからである。トランジスタのゲート容量は、同じ膜厚のシリコン酸化膜を用いた場合に比べて約2倍の値となり、高誘電率の絶縁膜をゲートに用いる効果が実証された。このようにして作成されたトランジスタの動作を確認したところ、正常な動作を示した。また本発明の薄膜形成方法では、とりわけゲート絶縁膜であるシリケート膜25のウェハー面内均一性に優れているため、膜厚変動による閾値電圧の面内ばらつきを1%以下に抑えることができ、膜厚変動によるドレイン電流の面内ばらつきも1%以下に抑えることができた。

【0104】また、上記の半導体装置30の構造におい

て、ゲート電極 26 としてシリコン・ゲルマニウム混晶
体を用いた場合でも、上述の多結晶シリコンを用いた場
合同様な効果が得られた。ハフニウムのアルミネート
膜、あるいはジルコニウム、ランタンのアルミネート膜
もしくはシリケート膜を用いて同様のトランジスタを作
成したところ、正常な動作を示し同様の効果が得られ
た。

【0105】<第9実施例>第9実施例も、本発明の薄
膜形成方法を工程中に有する半導体装置の製造方法の一
例である。

【0106】図10も、第8実施例と同様、n型トラ
ンジスタの断面図である。図10(a)は、素子分離領域
21、ソースドレイン領域22、ゲート絶縁膜である
シリコン酸化膜24、多結晶シリコンからなるゲート電
極26、およびチャネル領域23とで構成された半導体
装置を予め形成し、その後、本発明の薄膜形成方法を適
用して素子分離領域21にシリケート膜31を形成し、
ソースドレイン領域22およびゲート電極26上にシリ
サイド膜32を形成した(図10(b))。その後、
素子分離領域21上に形成されたシリケート膜31を約
1%程度のフッ酸により除去し、図10(c)に示す半
導体装置20を製造した。

【0107】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の薄膜形成
方法によれば、第1ステップと第2ステップを交互に繰
り返すので、その繰り返し回数を選択することにより、
所望量の特定元素を基板に導入することができる。この
薄膜形成方法により、例えば、タングステン、モリブデ
ン、チタン、タンタル、白金等の特定元素をシリコン基
板に導入してシリサイド膜を膜厚および膜質の面内均一
性よく形成したり、ジルコニウム、ハフニウム、ランタ
ン等の特定金属元素をSiO₂膜もしくはAl₂O₃膜中
に導入してシリケート膜やアルミネート膜からなる高誘
電率絶縁膜を膜厚および膜質の面内均一性よく形成する
ことができる。

【0108】本発明の半導体装置の製造方法によれば、
ウェハー面内でシリサイド膜の膜厚をより均一にすること
ができ、それにより、コンタクト抵抗のウェハー面内
のバラツキを1%以内に抑制できるという効果がある。
こうした製造方法により、MOSトランジスタ等の半導
体超高集積回路の集積度の向上を可能にさせる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の薄膜形成方法を示すフロー図である。

【図2】本発明の薄膜形成方法に使用される薄膜形成装
置の模式図である。

【図3】本発明の薄膜形成方法の他の一例を示すフロー
図である。

【図4】ハフニウムシリケート膜の形成時の窒素添加効

果についての検討結果である。

【図5】シリケート膜の構成元素の深さ方向分布を示す
図である。

【図6】シリケート膜中のハフニウム含有量およびシリ
ケート膜厚と、繰り返し回数との関係を示す図である。

【図7】シリケート膜の比誘電率と繰り返し回数との関
係を示す図である。

【図8】ハフニウムシリケート膜およびハフニウムアル
ミネート膜のリーク特性と換算膜厚との関係を示す図で
ある。

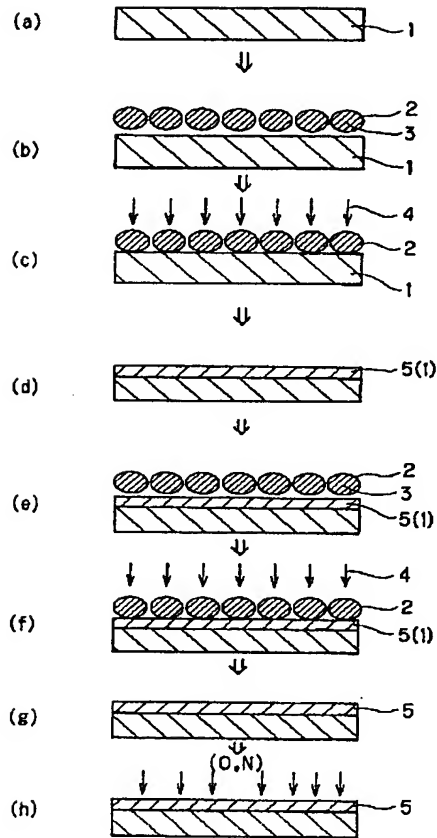
【図9】本発明の実施例で使用した半導体装置の構造お
よび製造過程を示す断面模式図である。

【図10】本発明の実施例で使用した半導体装置の構造
および製造過程の他の一例を示す断面模式図である。

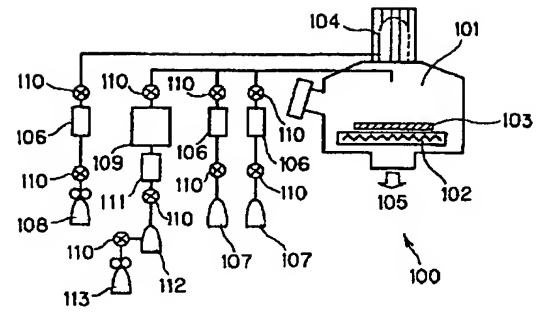
【符号の説明】

- 1、11 基板
- 2、12 化合物
- 3、13 金属元素
- 4、14 エネルギー粒子
- 5、15 薄膜
- 19、19' 保護膜
- 20 シリコン基板
- 21 素子分離領域
- 22 ソースドレイン領域
- 23 チャネル領域
- 24 シリコン酸化膜
- 25 シリケート膜
- 26 ゲート電極
- 27 層間絶縁膜
- 28 ソース電極・ドレイン電極
- 29 パッシベーション膜
- 30 半導体装置
- 31 シリケート膜
- 32 シリサイド膜
- 100 薄膜形成装置
- 101 成膜室
- 102 ヒータ
- 103 基板
- 104 ラジカル源
- 105 真空ポンプ
- 106 マスフローコントローラ
- 107 原料シリンダ
- 108 アルゴンもしくは酸素もしくは窒素ボンベ
- 109 気化器
- 110 封止バルブ
- 111 液体マスフローコントローラ
- 112 液体原料シリンダ
- 113 ヘリウムガスボンベ

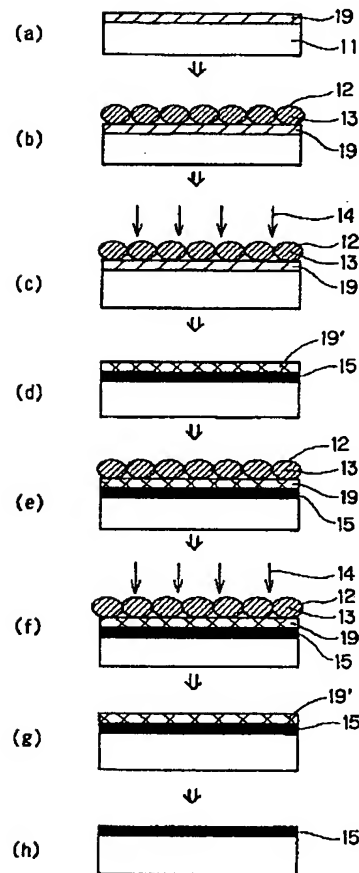
【図 1】



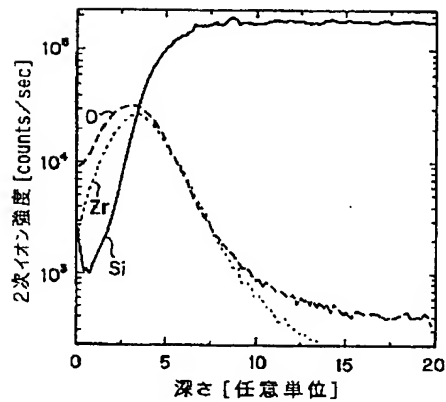
【図 2】



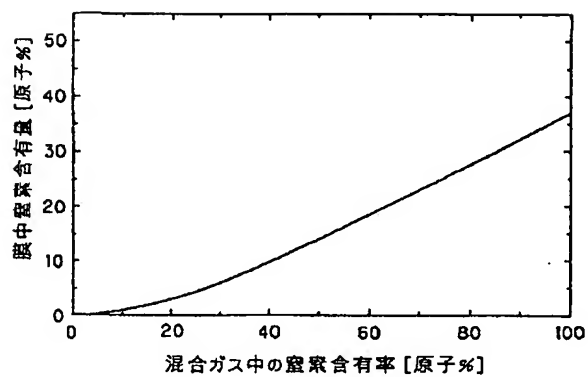
【図 3】



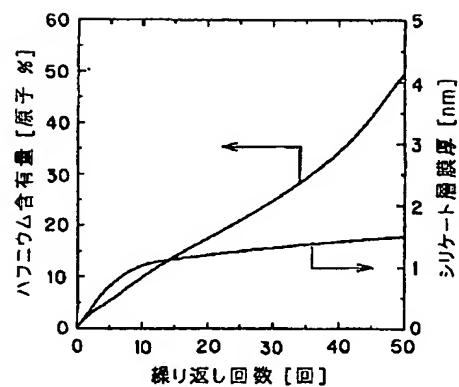
【図 5】



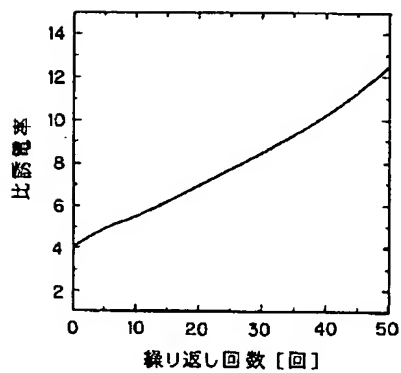
【図4】



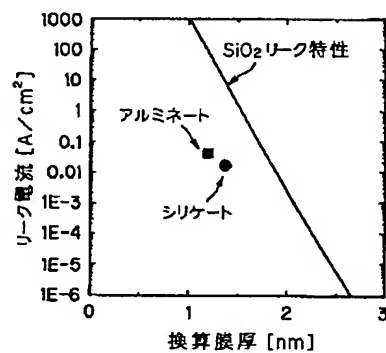
【図6】



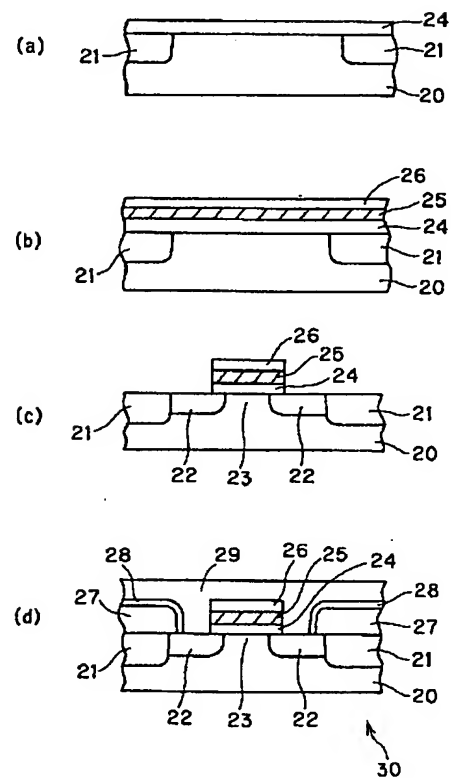
【図7】



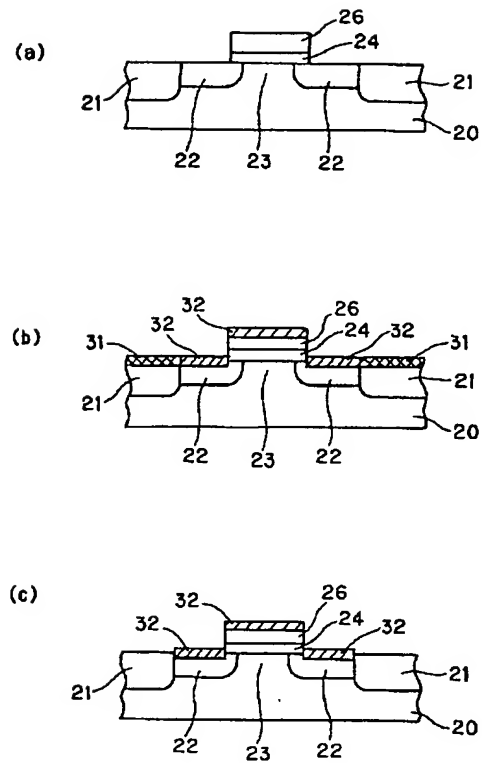
【図8】



【図9】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H01L 21/336
29/78

識別記号

F I

H01L 29/78

テーマコード(参考)

301G

301P

Fターム(参考) 4K030 AA11 BA10 BA22 BA48 BA59
CA04 CA05 CA12 FA06 FA12
4M104 AA01 AA02 BB01 BB18 BB20
BB22 BB25 BB26 BB27 BB28
CC01 CC05 DD43 DD44 DD45
DD78 EE02 EE14 EE16 EE17
GG09 HH16 HH20
5F045 AA08 AC07 BB02 BB16 DC63
DPO3 EBO2 EE04 EE19 EH19
HA11
5F058 BA06 BA20 BC03 BC20 BF27
BF73 BJ01
5F140 AA01 AA24 AA39 AC36 BA01
BA03 BC06 BC17 BD01 BD02
BD05 BD13 BD15 BE05 BE07
BE09 BE13 BE17 BF01 BF04
BF11 BF17 BF18 BC28 BC34
BG38 BJ01 BJ07 BJ08 BJ10
BJ11 BJ17 BJ20 BK13 BK21
BK25 BK34 CB04 CB08 CF04